Einwirkung starker Tertiärbasen

auf die

Chloride einiger organischen Säuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Werner Weisswange

aus Tharandt bei Dresden.

GAD. BIBL.

Tübingen

Verlag von Franz Pietzcker

1904.

Von der Fakultät angenommen den 7. Dezember 1904.

Druck von G. Schnürlen in Tübingen.

Meiner lieben Mutter

und dem

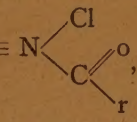
Andenken meines teuren Vaters

in Dankbarkeit gewidmet!

Nachstehende Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr Edgar Wedekind ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen und für die liebenswürdige Unterstützung bei Ausführung vorliegender Arbeit auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

A. Theoretischer Teil.

Starke Tertiärbasen reagieren zwar sehr heftig mit den Chloriden der meisten Carbonsäuren.[1]) Diese Umsetzung führt aber nicht, wie man erwarten sollte, zu einem Additionsprodukt, also zu einem quaternären Ammoniumsalz vom Typus  , sondern zu den chlorwasserstoffsauren Salzen der betreffenden Basen, welche in vielen Fällen in der theoretisch berechneten Menge erhalten werden. Während die Säureester noch befähigt sind, sich an starke Tertiärbasen zu addieren,[2]) ist dies bei den Carbonsäurechloriden nicht mehr der Fall. Statt der Fixierung der beiden Gruppen —Cl und an die supplementären Valenzen des Stickstoffs, findet in diesem Falle eine Abspaltung von Chlorwasserstoff aus der Molekel des Chlorides der organischen Säure statt. Die interessante Frage, was aus dem hinterbleibenden Rest der Molekel des Carbonsäurechlorids geworden ist, welchen man im stereochemischen Sinne als Ausweichprodukt bezeichnen kann, ist zuerst am Acetylchlorid, dem einfachsten Carbonsäurechlorid, untersucht worden.

Es ergab sich, dass das Condensationsprodukt dieses Säurechlorids die Zusammensetzung $C_8H_8O_4$ besass, also die

---

1) E. Wedekind, Liebigs Annalen d. Chemie 318, 99.

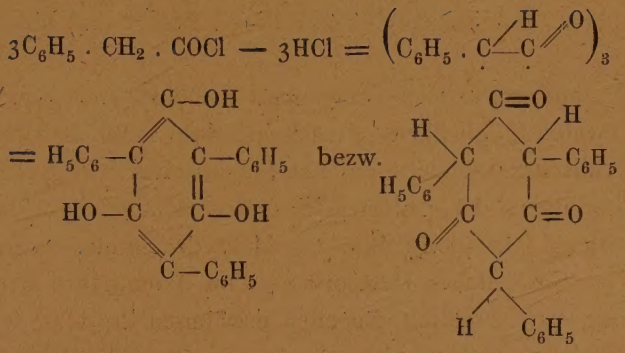
2) R. Willstätter u. W. Kahn, Berichte d. dtsch. chem. Gesellschaft 35, 2757 (1902).

vierfache Molekulargrösse der hypothetischen Atomgruppierung $\dot{C}H_2 . \dot{C}O$ (= C_2H_2O), welche sich durch Chlorwasserstoffabspaltung aus einem Molekül Acetylchlorid ergibt. Dieser Körper ist identisch mit der Dehydracetsäure (6-Methyl-3-acetopyronon). J. Häussermann[1]) untersuchte dann die Chloride der Phenylessigsäure, Propionsäure und Phenylpropionsäure (= Hydrozimmtsäure) auf ihr Verhalten gegen starke Tertiärbasen. Auch hier bildeten sich quantitativ die halogenwasserstoffsauren Salze der betreffenden Basen und ausserdem Condensationsprodukte, welche aber nicht die vierfache Molekulargrösse des hypothetischen Primärproduktes (aus einer Molekel Säurechlorid), sondern dessen dreifache Molekulargrösse besassen. Das Produkt aus Propionylchlorid hatte die empirische Formel $C_9H_{12}O_3$ (= $3(C_3H_4O)$), das aus Phenylacetylchlorid die Formel $C_{24}H_{18}O_3$ und endlich das aus Hydrozimmtsäurechlorid entsprach der Molekularformel $C_{27}H_{24}O_3$ (= $3C_9H_8O$). Die Isolierung sowohl als auch die Konstitutionserforschung dieser neuen Körper bereitete erhebliche Schwierigkeiten.

Die Tatsache, dass das Condensationsprodukt aus Phenylacetylchlorid, welches am leichtesten zugänglich ist und welches daher auch am besten studiert werden konnte, durch Einwirkung von Kalilauge unter Druck eine ähnliche Spaltung erleidet wie das Phloroglucin (sym. Trioxybenzol) führte zunächst zu der Annahme, dass es sich um symmetrische Arrylphloroglucine handle, ganz abgesehen davon, dass es nicht ohne experimentelle Grundlage zu entscheiden war, ob in allen Fällen analoge Condensationsprodukte gebildet werden. Den Verlauf einer solchen Phloroglucinsynthese könnte man sich in ähnlicher Weise vorstellen wie die bekannte Mesitylensynthese (von Kékulé) aus Aceton. Der Vorgang wurde demgemäss folgendermassen formuliert:

---

1) J. Häussermann, Inaug.-Dissert., Tübingen 1902.



Tatsächlich spaltet sich der genannte Körper durch Erhitzen mit Kalilauge in Diphenylaceton, Phenylessigsäure und Kohlensäure, genau wie das Phloroglucin unter ähnlichen Bedingungen in Aceton, Essigsäure und Kohlensäure zerfällt.

Als nun aber versucht wurde, für die Anschauung, dass dem Körper aus Phenylacetylchlorid ein carbocyklisches System, also ein Benzolkern, zu Grunde liegt, einen exakten Nachweis zu bringen, zeigte es sich, dass diese Annahme wenig Wahrscheinlichkeit mehr für sich hat. Es gelang auf keine Weise, durch Reduktion dieses Triphenylphloroglucins (mit Hilfe der Zinkstaubdestillation) zu dem bekannten symmetrischen Triphenylbenzol zu gelangen.[1]) Ein weiterer Umstand war geeignet, die Auffassung über die Phloroglucinnatur dieser Körper zu erschüttern. Dieser bestand darin, dass das Condensationsprodukt aus Propionylchlorid, welches auf Grund obiger Anschauung das symmetrische Trimethylphloroglucin hätte vorstellen sollen, als nicht identisch sich erwies mit dem zuerst von Margulies[2]) dargestellten symmetrischen Trimethylphloroglucin, dessen Konstitution durch Weidel und Wenzel[3]) mit Sicherheit festgestellt wurde (Darstellung des symmetrischen Trimethylphloroglucins aus 1 . 3 . 5 . Tri-

1) Phloroglucin wird zu Benzol reduziert.

2) Monatshefte 9, 1046.

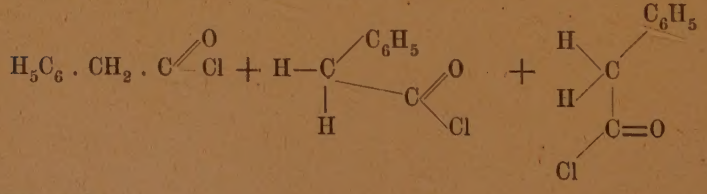
3) Monatshefte 19, 257.

amino-2 . 4 . 6 . Trimethylbenzol durch Zersetzung mit Wasser).[1])

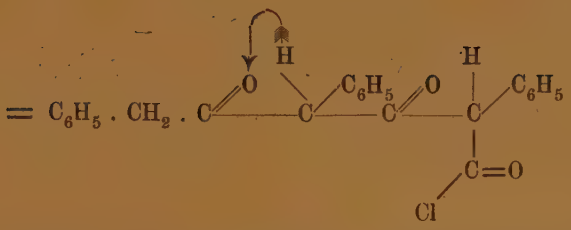
Daraus ergab sich demgemäss die Notwendigkeit, mit einer zweiten Möglichkeit zu rechnen, dass nämlich nicht ein carbocyklisches, sondern ein heterocyklisches Ringsystem in den Produkten der Chlorwasserstoffentziehung aus Phenylacetylchlorid, Propionylchlorid und Hydrozimmtsäurechlorid vorliegt. Ein solches Heteroringsystem konnte nur der Pyrononring sein, wodurch die eben erwähnten Produkte wieder in Parallele gesetzt werden zu der aus Acetylchlorid durch gleiche Mittel erhaltenen Dehydracetsäure. Einfache Pyrononе sind allerdings bisher nicht bekannt geworden. Aber gerade diese konnten in den neuen Körpern vorliegen.

Die Bildung von Pyrononderivaten aus den Säurechloriden durch Entziehung von Chlorwasserstoff kann man sich am besten folgendermassen vorstellen:

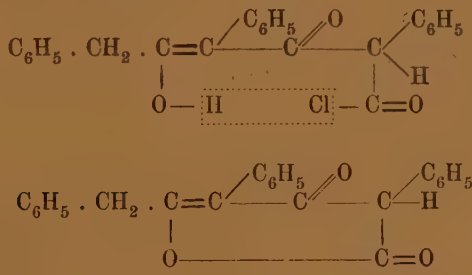
Es wird der Chlorwasserstoff nicht einer Molekel des Säurechlorids entnommen unter darauffolgender Polymerisation wie früher angenommen wurde, sondern 3 Molekeln Säurechlorid verketten sich mit einander, zunächst unter zweimaliger Abspaltung von Chlorwasserstoff und unter intermediärer Bildung des Chlorides einer β-Diketosäure. An dem Beispiel des Phenylacetylchlorids wäre der erste Teil dieses Prozesses folgendermassen zu formulieren:



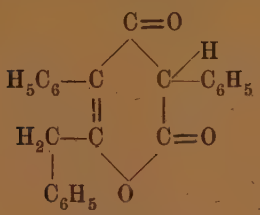
1) Auch hat R. Böhm aus der Filicinsäure ein Trimethylphloroglucin isoliert, das denselben Schmelzpunkt hat wie das von Margulies, nämlich 184°, während das Condensationsprodukt aus Propionylchlorid bei 151° schmilzt.



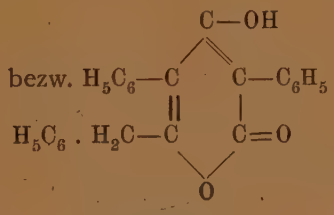
In der zweiten Phase erleidet dann dieses Ketosäurechlorid partielle Enolisierung (einer Ketogruppe), worauf Abspaltung der dritten Molekel HCl erfolgt und zwar diesmal unter Entnahme des Wasserstoffs aus der Enolhydroxylgruppe entsprechend dem folgenden Schema:



Das Produkt dieses Prozesses wäre also ein 3 . 5 . - Diphenyl-6 . Benzylpyronon:



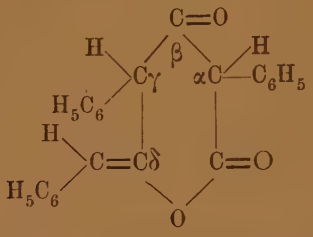
Ketoform.



Enolform.

Die Doppelbindung findet sich hierbei im Kern. Man könnte natürlich auch in der zweiten Phase den für die Enolisierung einer Ketogruppe erforderlichen Wasserstoff aus der Methylengruppe der Benzylseitenkette entnehmen, dann würde die Doppelbindung, wie leicht zu ersehen ist, in die Seiten-

kette verlegt werden und man würde zu einem Pyrononderivat folgender Konstitution gelangen:

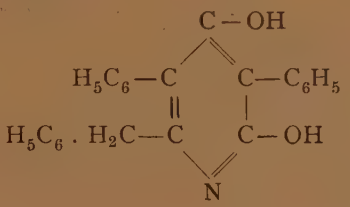


Dieses wäre dann als 6-Benzyliden-3 . 5 . diphenyldihydropyronon oder auch als α, γ Diphenyl-δ-benzyliden-β-Oxo-δ-valerolakton zu bezeichnen. Letztere Formulierung ist sehr unwahrscheinlich, schon wegen der Ähnlichkeit mit der Dehydracetsäureformel, bei der sich die Doppelbindung im Ring findet. Auch entfärbt der Körper aus Phenylacetylchlorid eine Lösung von Brom in Eisessig noch viel langsamer als Dehydracetsäure. Stände die Doppelbindung in der Seitenkette, so müsste gerade umgekehrt die Reaktion auf die Doppelbindung (Addition von Brom) viel schneller erfolgen.

Um nun einen experimentellen Anhalt für die Formulierung der erwähnten neuen Körper — insbesondere des Phenylacetylchloridcondensationsprodruktes — als Pyrononderivate zu bekommen, habe ich die Einwirkung von Ammoniak auf das Produkt aus Phenylacetylchlorid studiert.

Aus dem Triphenylphloroglucin könnte man durch Einwirkung von Ammoniak (im Überschuss) Körper erwarten, die durch Ersatz einer, zwei oder auch aller drei Hydroxylgruppen des substituierten Phloroglucins durch die Amidogruppe gebildet wären. Es könnte so Amidodioxytriphenylbenzol, Diamidotriphenylphenol und Triamidotriphenylbenzol entstehen. Körper der ersten Art wären, wie die Amidophenole nicht sehr beständig und würden sich z. B. leicht oxydieren; Körper der letzten Art würden wie das symmetrische Triaminobenzol durch Erhitzen mit Wasser wieder in Phloro-

glucinderivate verwandelt werden. Ich erhielt nun durch Einwirkung von Ammoniak unter Druck auf das Phenylacetylchloridcondensationsprodukt einen Körper vom Schmelzpunkt 260°, der gut krystallisiert war und sowohl saure als auch basische Eigenschaften zeigte. Er war sehr beständig und wurde z. B. durch längeres Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Einschlussrohr auf 130° gar nicht angegriffen. Die Analyse des Produktes ergab die Thatsache, dass es nur 1 Atom Stickstoff im Molekül enthielt, dass also nur 1 Sauerstoffatom des Phenylacetylchloridproduktes durch die Imidogruppe (NH) ersetzt worden war. Nun hat v. Pechmann[1]) gezeigt, dass ganz allgemein in den Pyronderivaten der Brückensauerstoff des Pyronringes gegen Stickstoff ausgetauscht werden kann unter Bildung von Pyridinderivaten, eine Reaktion, die vielfach sehr leicht und vollständig verläuft; und Haitinger[2]) und später Feist[3]) übertrugen die Reaktion auf die Dehydracetsäure und führten sie durch Erhitzen mit Ammoniak auf 130° in Lutidon über. Wenn also das Phenylacetylchloridcondensationsprodukt von Häussermann einen Pyronring enthält, so musste die Einwirkung von Ammoniak bei höherer Temperatur diesen Körper in ein Pyridinderivat, das α′-Benzyl-β-β′-diphenyl-α-γ Dioxypyridin der Formel



überführen.

Dass dieser Körper tatsächlich in dem Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf das Produkt aus Phenylacetyl-

---

1) v. Pechmann, Berichte d. dtsch. chem. Ges. 17,2384 (1884)
2) Haitinger, Wiener Monatshefte 6,105 (1885)
3) Feist, Ann. Chem. Pharm. 257,264 (1890).

chlorid vorliegt, dafür sprechen nicht nur seine Entstehungsweise, sondern auch seine Eigenschaften. Zunächst gibt es mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine intensiv rotbraune Färbung, genau wie das α·γ-Dioxypyridin, während das Ausgangsmaterial, das sog. „Triphenylphloroglucin" unter denselben Bedingen keine Eisenchloridreaktion gibt. Ferner ist der Körper durch eine auffallend grosse Beständigkeit ausgezeichnet und hat einen um 87° höher liegenden Schmelzpunkt als das Ausgangsmaterial, nämlich 260°, was auch für ein Dioxypyridinderivat spricht [1]). Er hat endlich die Eigenschaften einer schwachen Base, denn er löst sich in concentrierter Salzsäure (und Schwefelsäure), wird aus dieser Lösung zwar durch Wasser nicht gefällt, aber doch durch Ammoniak oder Alkalien. Im Überschuss der Alkalilauge löst er sich dann wieder auf und dokumentiert so seine Phenoleigenschaften. Auch dieses Verhalten stimmt völlig mit dem der Pyridone überein. Denn auch in den Oxyderivaten werden die basischen Eigenschaften des Pyridins wiedergefunden. Die phenolartigen sauren Eigenschaften der Oxypyridine steigern sich mit der Anzahl der eintretenden Hydroxylgruppen. Während die Monoxypyridine schwache Basen sind, haben die Trioxyverbindungen schon den Charakter starker einbasischer Säuren.

Endlich sei noch hervorgehoben, dass das Benzyldiphenyldioxypyridin beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gleich in ein Diacetylderivat übergeht, während das Häussermann'sche „Triphenylphloroglucin" nur ein

---

1) α-γ Dioxypyridin schmilzt bei 260—265°
α-α′ Dioxypyridin (Glutakonimid) schmilzt bei 183—184°
α-β′ Dioxypyridin schmilzt bei 248°
β-β′ Dioxypyridin schmilzt bei 255°
α′-γ-Dioxy-α-picolin schmilzt bei 320° (unscharf)
α′-Oxy-α-phenylpyridin schmilzt bei 197°
α-α′ Dioxy-β-benzylpyridin schmilzt bei 184°
α-α′ Diphenyl-γ-pyridon schmilzt bei 267°.

Monoacetyl- sowie ein Monobenzoylprodukt liefert, dagegen auch mit Hydroxylamin reagiert, was das Benzyldiphenyldioxypyridin nicht thut. Hierdurch tritt der Körper wieder in Parallele mit dem α-γ Dioxypyridin selbst. Von diesem ist zwar ein Acetylprodukt nicht bekannt, wohl aber eine Dibenzoylverbindung $C_5H_3O_2$ $(CO.C_6H_5)_2.N$, welche direkt durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die alkalische Lösung des Dioxypyridins erhalten wird. Und endlich sei noch erwähnt, dass das Benzyldiphenyldioxypyridin (aus dem sogen. Triphenylphloroglucin) in Eisessiglösung Brom nicht entfärbt, was dagegen das Häussermann'sche Produkt aus Phenylacetylchlorid tut. Der Körper kann also keine Doppelbindung in der Seitenkette enthalten und muss ein echtes Pyridinderivat sein.

Der definitvie Beweis dafür, dass in dem Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf das Häussermann'sche Phenylacetylchloridcondensationsprodukt ein Pyridinderivat vorliegt, wäre natürlich ein Abbau des Produktes zu einem bekannten Pyridinabkömmling gewesen. Ein solches Experiment war aber von vornherein ziemlich aussichtslos, weil das bei der völligen Reduktion (Ersatz beider Hydroxylgruppen durch Wasserstoff) zu erwartende Benzyldiphenylpyridin nicht bekannt ist. Immerhin war es von Bedeutung, wenigstens diesen Körper, ein Homologes des Pyridins, aus dem Dioxyderivat darzustellen. Derselbe musste noch basische Eigenschaften besitzen.[1]) Unglücklicher Weise war aber diese Aufgabe nicht durchführbar, da das Dioxyderivat allen angestellten Reduktionsversuchen widerstand (Zinkstaubdestillation, Einwirkung von HJ bei 130°) und zur Wiederholung der Versuche

---

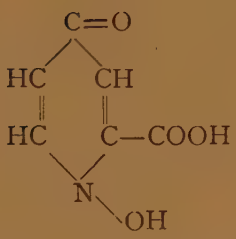
1) α-α′ Diphenylpyridin besitzt noch basische Eigenschaften, aber sein salzsaures Salz zerfällt beim Eindampfen der Lösung fast vollständig. Pentaphenylendiamin hat die basischen Eigenschaften infolge der Anhäufung der Phenylgruppen im Molekül vollständig eingebüsst und vermag mit Säuren keine Salze zu bilden.

eine grössere Menge Material hätte verbraucht werden müssen, als mir zur Verfügung stand. Trotzdem aber dürfte kein Zweifel mehr sein, dass in dem Körper das α-γ-Dioxy-α'-benzyl-β-β'-diphenylpyridin vorliegt, eine Auffassung mit der wie schon erwähnt, sämtliche studierten Eigenschaften des Körpers übereinstimmen. Daraus ist dann weiter zu schliessen, dass das Ausgangsmaterial, das Condensationsprodukt aus Phenylacetylchlorid, ein Pyrononderivat und zwar das α'-Benzyl-β-β'-diphenylpyronon und nicht, wie früher vermutet wurde, ein symmetrisches Triphenylphloroglucin vorstellt. Mit dieser Ansicht lassen sich nicht nur die Spaltung, sondern auch die meisten Eigenschaften der Verbindung gut in Einklang bringen. Der einzige Grund, der früher noch für die Phloroglucinformel gesprochen hatte, war die Tatsache, dass der besprochene Körper so ausserordentlich leicht ein Oxim — allerdings nur ein Monoxim — gibt, was auch Häussermann veranlasst hat, ihm schliesslich die Phloroglucinformel zuzuschreiben. Diese Beobachtung steht allerdings in einem gewissen Widerspruch zu der Erfahrung, dass Pyrone und Pyrononе mit der im Kern befindlichen Carbonylgruppe auf Hydroxylamin nicht zu reagieren pflegen. Tatsächlich liefert auch das analoge Condensationsprodukt aus Hydrozimmtsäure kein Oxim.

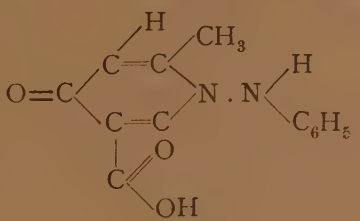
Allein diese Regel scheint doch gewisse Einschränkungen zu erleiden. Schon Ost[1]) hat gefunden, dass die γ-Pyron-α-carbonsäure oder Komansäure mit salzsaurem Hydroxylamin und kohlensaurem Natrium in wässriger Lösung beim Erwärmen in Reaktion tritt. Das Verhalten der entstehenden Oximidoverbindung führte ihn dann dazu, ihr die Formel einer Dioxypyridincarbonsäure

---

1) Ost, Journ. prakt. Chem. 29, 378.

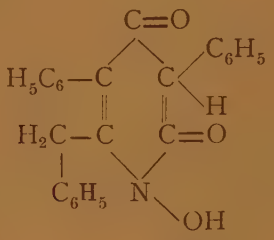


zuzuschreiben, wobei er annahm, dass das Hydroxylamin nicht mit der Ketogruppe der Komansäure reagiert habe, sondern dass seine Einwirkung derjenigen des Ammoniaks analog gewesen sei. Eine ähnliche Deutung verlangt auch das Einwirkungsprodukt von Phenylhydrazin auf Dehydracetsäure (α'-Methyl-β-acetopyronon). Dieses Produkt wurde von Perkin[1]) zuerst dargestellt und zeichnet sich vor anderen Hydrazonen dadurch aus, dass es in Alkali löslich ist und von Säuren aus dieser Lösung unverändert wieder ausgefällt wird. Ausserdem ist es gegen die verschiedensten Reduktionsmittel (Zinkstaub mit Eisessig, Natriumamalgam und Eisessig) recht beständig. Haitinger und später auch Feist[2]) nehmen es deshalb als wahrscheinlich an, dass das von Perkin dargestellte Phenylhydrazon der Dehydracetsäure kein eigentliches Phenylhydrazon ist, sondern dass Phenylhydrazin — ebenso wie Hydroxylamin — analog dem Ammoniak auf Dehychacetsäure eingewirkt hat. Das Produkt der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dehydracetsäure fassen die genannten Forscher demgemäss auf als Anillutidoncarbonsäure der Formel



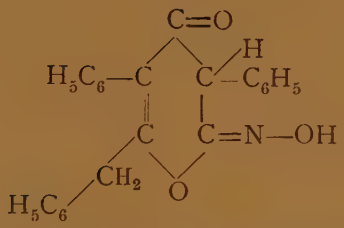
1) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 17,1522; 18, 219.
2) Annalen d. Chem. 257, 272.

(gemäss der alten Haitinger'schen Formulierung der Dehydracetsäure). Es läge dementsprechend theoretisch kein Grund vor, das Oxim des Benzyldiphenylpyronons nicht als analog constituiert aufzufassen und ihm nicht die Formel



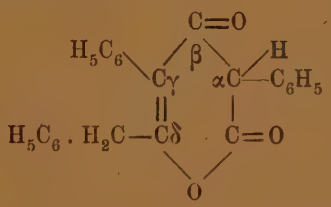
zuzuteilen.

Gleichwohl ist diese Formel für das Oxim aus praktischen Gründen zu verwerfen, einerseits weil das als analog dem Benzyldiphenylpyronon constituiert aufzufassende Produkt aus Hydrozimmtsäurechlorid (Phenylaethyl-dibenzylpyronon) nicht mit Hydroxylamin reagiert und anderseits weil weder dieses Produkt noch das Benzyldiphenylpyronon mit Phenylhydrazin in Reaktion treten. Ferner ist es unwahrscheinlich, dass eine Lösung von Hydroxylamin schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Sprengung des Pyrononringe hervorrufen sollte, während dies doch Ammoniak bei dem Diphenylbenzylpyronon erst bei höherer Temperatur und in concentrierter Form tut. Und endlich spricht der Umstand, dass das Oxim des Benzyldiphenylpyronons durch Erhitzen mit concentrierter Salzsäure wieder glatt in Hydroxylamin und Benzyldiphenylpyronon gespalten wird, entschieden dagegen, dass die =NOH-Gruppe den Brückensauerstoff des Pyrononringes substituiert haben sollte. Eine zweite Möglichkeit wäre die, dass das Einwirkungsprodukt von Hydroxylamin auf das Benzyldiphenylpyronon kein eigentliches Oxim, sondern das Anhydrid einer Hydroxamsäure vorstellt und dass wir ihm demgemäss die Formel



zusprechen müssen. Dafür würde seine Leichtlöslichkeit in Sodalösung sprechen. Aber auch diese Auffassung ist unwahrscheinlich und zwar aus folgenden Gründen:

Das Benzyldiphenylpyronon stellt ein ungesättigtes substituiertes β-Oxo-δ-Lakton vor.

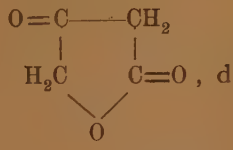


Derartige Laktone sind, ausser den Abkömmlingen des Pyronons, noch nicht bekannt, wohl aber kennt man α-Oxo-γ-Laktone und β-Oxo-γ-Laktone. Erstere sind durch die Untersuchungen von E. Erlenmeyer jun.,[1]) letztere durch die Untersuchungen von L. Wolff[2]) zugänglich geworden. Es ist aber bisher kein Beispiel bekannt geworden, dass in Laktonen, weder in einfachen, noch in den Oxolaktonen, die neben dem Brückensauerstoff befindliche CO-Gruppe mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin in Reaktion getreten sei. Die angeführten Oxolaktone können, wenn gleich sie keine δ-Laktone sind, trotzdem mit dem Benzyldiphenylpyronon in Beziehung gebracht werden, da viele ihrer Eigenschaften mit denen genannten Körpers übereinstimmen (Beständigkeit gegen Reduktionsmittel, Säureeigenschaften). Vor allem ist auch zu

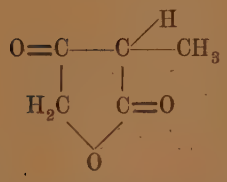
1) Annalen d. Chem. 333, 161 ff.
2) Annalen d. Chem. 288, 1 und 291, 226.

erwähnen, dass die β-Oxolaktone genau wie das Benzyldiphenylpyronon als tautomere Substanzen reagieren.

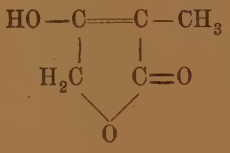
Deshalb kann man wohl auch das Benzyldiphenylpyronon in gewisser Beziehung als Analogon der β-Oxolaktone auffassen. Näher untersucht sind allerdings nur wenige β-Oxolaktone, wie die Tetronsäure,[1]) Tetrinsäure[2]) (α-Methyltetronsäure) und die Pulvinsäure.[3]) Der Tetronsäure kommt die Konstitution



, der Tetrinsäure die Formel



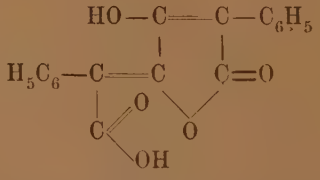
bezw.



zu.

Beide Verbindungen sind starke einbasische Säuren, geben Acetyl- und Benzoylverbindungen, reagieren aber nicht mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin.

Am besten wäre wohl die Pulvinsäure mit dem Benzyldiphenylpyronon zu vergleichen. Man schreibt ihr die Konstitution

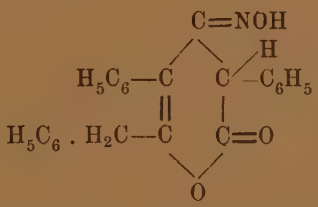


zu. Ob diese Säure aber als solche mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin reagiert, ist in der Litteratur nicht zu finden. Bekannt ist nur, dass das entsprechende Dilakton, das Pul-

1) Annalen 291, 226 (L. Wolff).
2) Annalen 288, 1 (L. Wolff).
3) Annalen 219, 1 (Spiegel) (1883).

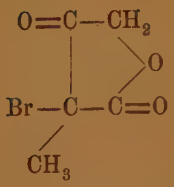
vinsäureanhydrid, mit Phenylhydrazin sowohl als auch mit Hydroxylamin reagieren kann.[1]) In letzterem Falle entsteht eine Hydroxamsäure — die Pulvinhydroxamsäure $C_{18}H_{13}O_5N$ — welche bei der Titration sich als starke zweibasische Säure erwies, aber Anilin gegenüber nur als einbasische Säure auftrat und beim Erhitzen mit Salzsäure Hydroxylamin abspaltete. Es ist übrigens noch nicht mit aller Sicherheit festgestellt, ob der Pulvinsäure wirklich die oben erwähnte Konstitution zukommt.[2])

Eine dritte Möglichkeit zur Erklärung dafür, dass das Benzyldiphenylpyronon die Fähigkeit besitzt, mit Hydroxylamin zu reagieren, scheint mir endlich die grösste Wahrscheinlichkeit zu haben. Wir fassen das Einwirkungsprodukt von Hydroxylamin auf das Benzyldiphenylpyronon als ein richtiges Oxim der Formel



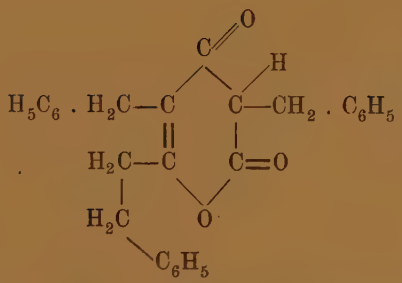
auf, womit sämtliche Eigenschaften desselben im Einklang stehen, und erklären die Tatsache, dass, trotz der Stellung der C=O-Gruppen im Pyrononring, das Benzyldiphenylpyronon ein Monoxim liefert, damit, dass in diesem Körper in unmittelbarer Nähe der einzigen wahren Carbonylgruppe eine Anhäufung ungesättigter Gruppen (der beiden Phenylreste) sich findet und dass diese die Ketogruppe gegen Hydroxylamin reaktionsfähig machen. Gestützt wird diese Auffassung durch eine Beobachtung, welche L. Wolff an der Brommethyltetronsäure[3]) gemacht hat. Die Brommethyltetronsäure

1) Annalen 282, 34 (Schenck) (1894).
2) Volhard, Annalen 282, 1 ff. (1894).
3) Annalen 291, 226 ff.



liefert nämlich mit salzsaurem Hydroxylamin ein Oxim, das β-Oximido-α-brommethylbutyrolakton, während weder auf Tetronsäure, noch auf Methyltetronsäure oder auf Bromtetronsäure unter denselben Bedingungen Hydroxylamin einwirkt. Ferner werden Bromtetronsäure und Tetronsäure durch salpetrige Säure in α-Oximidotetronsäure übergeführt, und diese reagiert ebenfalls nun mit Hydroxylamin unter Bildung von α, β Dioximidobutyrolakton. Es ist also hier die Tatsache zu konstatieren, dass gewisse negative Gruppen (Brom, =N—OH) die sonst indifferente Carbonylgruppe eines Oxolaktons fähig machen mit Hydroxylamin zu reagieren. Ob sie dann auch mit Phenylhydrazin reagiert, darüber ist bei den eben erwähnten Körpern nichts bekannt.

Da nun die beiden neben der CO-Gruppe im Diphenylbenzylpyronon stehenden Kohlenstoffatome negative (Phenyl-)Gruppen tragen, so ist wohl auf Grund obiger Tatsache der Schluss nicht falsch, dass diese beiden negativen Gruppen es bewirkt haben, dass die in Pyrononderivaten sonst indifferente Carbonylgruppe des Ringes in diesem Pyrononderivat gegen Hydroxylamin reaktionsfähig gemacht worden ist. Damit lässt sich auch sehr gut die Tatsache in Übereinstimmung bringen, dass das Produkt aus Hydrozimmtsäurechlorid, welches ein Homologes des Diphenylbenzylpyronons, nämlich ein Dibenzylphenylaethyl-pyronon der Formel:



vorstellen muss, nicht mit Hydroxylamin reagiert. Denn während im Diphenylbenzylpyronon in nächster Nähe der CO-Gruppe zwei (negative) Phenylgruppen stehen, kann die Carbonylgruppe im analogen Dibenzyl-phenylaethyl-pyronon nur durch die beiden Benzylgruppen beeinflusst werden. Die Benzylgruppe hat nun aber, wie bekannt, einen viel weniger negativen Charakter als die Phenylgruppe, indem sie im allgemeinen nur den Charakter einer Alkylgruppe besitzt. Es ist also hierdurch erklärt, warum in dem Diphenylbenzylpyronon die Carbonylgruppe mit Hydroxylamin reagiert, während sie das in dem ganz analogen Dibenzyl-phenylaethylpyronon nicht tut. Damit ist aber auch der letzte Grund hinfällig geworden, der früher noch gegen die Auffassung des Condensationsproduktes aus Phenylacetylchlorid als Pyrononderivat geltend gemacht wurde. Dieses dürfte somit als ein α_1-Benzyl-β-β_1-diphenylpyronon aufzufassen sein, welches wie die β-Oxolaktone in der Ketoform sowohl wie auch in der Enolform reagieren kann, wenngleich es keine Eisenchloridreaktion (vermutlich wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser) gibt.

Die von J. Häussermann aus Propionylchlorid und Hydrozimmtsäurechlorid erhaltenen Produkte dürften — wenngleich sie nicht eingehender untersucht werden konnten — auf Grund ihrer analogen Bildungsweise eine analoge Constitution besitzen wie das Benzyldiphenylpyronon. Ersteres wäre demnach α_1 Aethyl-β-β_1 dimethylpyronon, letzteres α_1-Phenylaethyl-β-β_1 dibenzylpyronon.

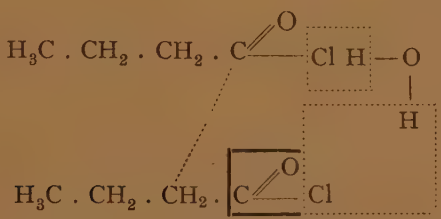
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in den angeführten drei Fällen durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus den betreffenden Säurechloriden eine Synthese von Pyrononen durchführbar ist, und zwar von solchen einfachen Vertretern dieser Klasse, die bisher nicht bekannt waren. Denn die bisher bekannt gewordenen Pyronone, wie die Dehydracetsäure, Dehydroropionylessigsäure und Dehydrobenzoylessigsäure, enthalten sämtliche eine Carbonyl haltige Seitenkette. —

Auf Grund dieser Erfahrungen versuchte ich nunmehr, experimentell festzustellen, wie weit sich die geschilderte Reaktion ausdehnen lässt, einerseits um festzustellen, ob auch aus den höheren Homologen des Propionylchlorids quantitativ Chlorwasserstoff abgespalten wird durch Einwirkung starker Tertiärbasen, andererseits, ob auf diesem Wege auch eine Synthese weiterer Trialkylpyronone durchführbar ist.

Zu diesem Zwecke brachte ich zunächst das n-Butyrylchlorid mit Triaethylamin in Reaktion, wobei sich zeigte, dass auch hier fast quantitativ salzsaures Triaethylamin sich bildet. Die Reaktion war auch ziemlich heftig. Trotzdem also aus Analogiegründen auch hier das Vorhandensein eines pyrononartigen Condensationsproduktes zu erwarten war, gelang es mir doch nicht, ein solches in reinem Zustande zu fassen. Auf das Vorhandensein eines solchen konnte man aber aus verschiedenen Beobachtungen des syrupartigen Condensationsproduktes schliessen (Löslichkeit des Produktes in Alkali und Alkalicarbonat, Fällbarkeit aus dieser Lösung durch Säuren). Wenn auch die Reindarstellung des erwarteten Propyldiaethylpyronons nicht gelang, so konnte doch wenigstens das hauptsächlichste Spaltungsprodukt desselben, das Di-n-propylketon, das sogenannte Butyron, gewonnen und durch seinen Siedepunkt sowie durch die Analyse und den Schmelzpunkt seines von W. Dilthey[1]) zuerst dargestellten Semicarbazons als

1) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 34. 2123.

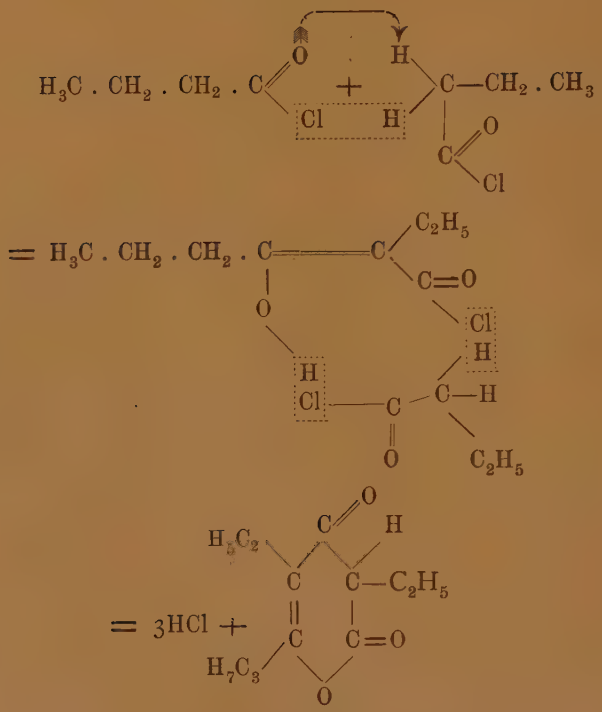
solches identifiziert werden. Die Frage, ob das erhaltene Butyron ausschliesslich als Spaltungsprodukt des betreffenden Pyronons aufzufassen ist, oder ob sich dieses Keton direkt bei der Einwirkung von Butyrylchlorid auf Triaethylamin bildet, konnte durch zwei Parallelversuche einigermassen entschieden werden. Bei dem einen Versuch wurde vollkommen unter Ausschluss von Wasser gearbeitet, bei dem anderen wurde das Keton aus dem Rohprodukt mit Wasserdämpfen abgeblasen. In letzterem Falle war die Menge des Ketons unverhältnismässig viel grösser als im ersteren. Hieraus schliesse ich, dass die Butyron-Bildung in primärer Reaktion nur ganz untergeordnet stattfindet und zwar aus dem geringen Teil des Säurechlorides, welches sich mit der Tertiärbase nicht umgesetzt hat, im Sinne folgenden Schemas:



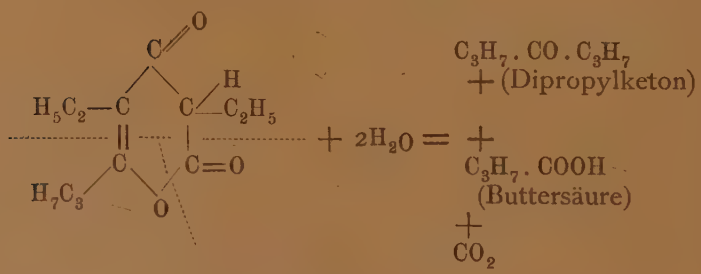
$$= H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 + CO_2 + 2HCl.$$

Ein Teil des Säurechlorids wird durch die Feuchtigkeit der Luft in Buttersäure verwandelt, und diese spaltet mit unverändertem Säurechlorid unter dem Einfluss der tertiären Base Salzsäure ab unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure. Letztere könnte durch überschüssige Base gebunden werden.

In dem Falle, dass das Dipropylketon durch Spaltung des nicht fassbaren Pyrononderivates entstanden ist — wie dies in der Hauptsache bei dem mit Wasserdampf behandelten Rohprodukt sein wird — ist der Vorgang folgendermassen zu formulieren:



α_1-Propyl, $\beta\,\beta_1$ di-aethylpyronon

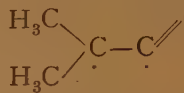


Von besonderem Interesse war nunmehr das Verhalten des isomeren Isobutyrylchlorids gegen Tertiärbasen. Dieses wurde einer eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen. Die Umsetzung verläuft ebenso energisch und quantitativ wie beim n-Butyrylchlorid. Die Auffindung des erwarteten Con-

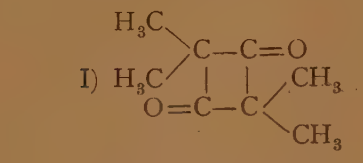
densationsproduktes stiess allerdings auf grosse Schwierigkeiten, die überwunden wurden, als es sich herausstellte, dass der Körper ausserordentlich leicht flüchtig ist. Der aus Isobutyrylchlorid durch Entziehung von Chlorwasserstoff entstandene Körper zeigte den Schmelzpunkt 115/116° und hatte zufolge von Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die empirische Formel $C_8H_{12}O_2$. Es waren also im Gegensatz zu den bisherigen Beobachtungen nur zwei Molekeln des Säurechlorids durch HCl-Abspaltung condensiert. (Bei den Pyrononsynthesen sind immer 3 Molekeln Säurechlorid beteiligt gewesen). Zeigte sich hierdurch schon ein unerwarteter Reaktionsverlauf, so wurde diese Erkenntnis noch vermehrt durch die Beobachtung, dass der Körper ein Keton — und zwar ein Diketon — ist. Denn er bildet nicht allein mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung ein gut charakterisiertes Dihydrazon der Formel $C_{20}H_{24}N_4$[1]), sondern er liefert auch mit Hydroxylamin ein Dioxim $C_8H_{14}O_2N_2$ und mit Semicarbazid ein Disemicarbazon $C_{10}H_{18}O_2N_6$.

Es erhob sich nun die wichtige Frage, in welcher Weise die beiden Reste der Isobutyrylchloridmolekel zusammengetreten sind. Dass ein cyklisches Keton entstanden sein musste, ergab sich schon mit Notwendigkeit aus der Anzahl der verfügbaren Wasserstoffatome. (Ein aliphatisches (kettenförmiges) Diketon lässt sich nicht konstruieren, ohne dass Valenzen ungesättigt bleiben). Dazu kommt noch der wichtige Umstand, dass der Körper keine Reaktion auf Doppelbindung (Addition von Brom, Entfärbung von Permanganat in alkalischer Lösung gibt. Darnach bleiben nur noch 3 Möglichkeiten für die Constitution dieses cyklischen Diketons übrig. Die beiden ersteren lassen es als Tetramethylenderivat — Tetramethyldiketotetramethylen — erscheinen. Hierbei wird die Annahme gemacht, dass der für die Chlorwasserabspaltung

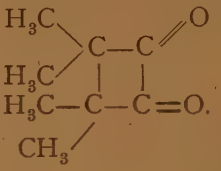
1) Die Analyse dieses Dihydrazons hatte für mich den Wert der Controlle der Molekulargewichtsbestimmung.

erforderliche Wasserstoff dem tertiären Kohlenstoffatom des Isobutyrylchlorids entnommen wird. Die so gebildeten an sich unbeständigen Reste  könnten nämlich auf zweierlei Weise den Tetramethylenring schliessen:

Entweder stehen die beiden Ketogruppen diametral oder benachbart, wodurch wir zu folgenden 2 Formeln gelangen:

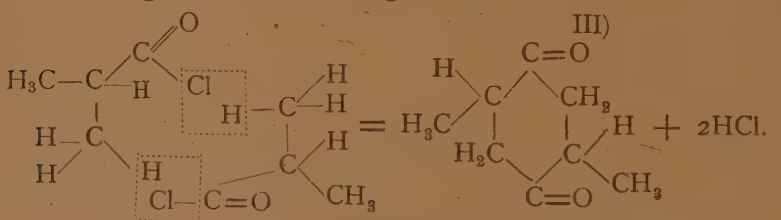


I)



II)

Die dritte Möglichkeit besteht darin, dass der Wasserstoff einer Methylgruppe des Moleküls entnommen wird. Diese Annahme ist zwar an sich weniger wahrscheinlich, weil das tertiär gebundene Wasserstoffatom a priori das beweglichere ist; dafür entgehen wir aber der Schwierigkeit, einen Ringschluss zum Tetramethylen annehmen zu müssen, der bekanntlich ziemlich schwierig vor sich geht. Mit dieser letzten Annahme gelangen wir zu einem Hexamethylenderivat, wie aus folgender Formulierung zu ersehen ist:



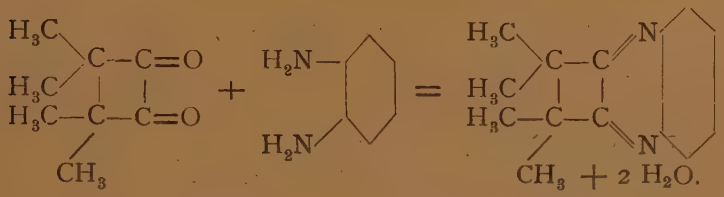
III)

p-Diketo-p-dimethylhexamethylen.

Zunächst habe ich mich bemüht, zwischen den beiden ersteren Formeln (Tetramethylendiketon) zu entscheiden, und habe untersucht, ob es sich um ein 1.2 (Ortho-) Diketon handelt oder nicht. Zur Entscheidung dieser Frage zog ich zuerst das erwähnte Dihydrazon des Condensationsproduktes aus Isobutyrylchlorid zu Rate und prüfte, ob es etwa die v. Pech-

mann'sche Osazonreaktion gibt. Das Ergebnis schien negativ zu sein, was aber nichts beweist, da manche zweifellose Osazone, wie das Benzilosazon und das Glucosazon, ebenfalls diese Osazonreaktion nicht geben.

Ich wandte mich daher dem oft in solchen Fällen zu Rate gezogenen Verhalten meines Diketons gegen Orthophenylendiamin zu, um zu sehen, ob sich ein Azin-(Chinoxalin)-derivat im Sinne folgender Gleichung bildet oder nicht:



Dass auch cyklische Ortho-Diketone mit Orthophenylendiamin (Orthotoluylendiamin) unter Bildung von Azinderivaten reagieren, ist bekannt.[1]) In der Tat reagierte das Diketon auch mit Orthophenylendiamin und es entstand ein wohlcharakterisierter, farbloser, krystallinischer Körper. Die Analyse sowie die Molekulargewichtsbestimmung des erhaltenen Condensationsproduktes ergab für dieses jedoch die Formel $C_{14}H_{18}ON_2$.

Der Körper enthielt also 1 Molekül Wasser mehr als die Theorie für das Chinoxalinderivat verlangt. Trotzdem war dieses Wasser nicht als Krystallwasser aufzufassen, denn die Analysen eines im Exsiccator getrockneten und eines im Trockenkasten bei 160° getrockneten Präparates stimmten miteinander überein. Auch gab der Körper weder mit concentrierter Salzsäure noch mit concentrierter Schwefelsäure

---

1) Vergl. W. Wislicenus und A. Schwanhäusser, Annalen 297, 110 (1897): Tolazinderivat aus Diketopentamethylentricarbonsäureester.

W. Dieckmann, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 30, 1470 (1897) und Chem. Centralbl. 1902, II, 1249: 1 . 2 . Diketopentamethylenphenazin aus 1 . 2 . Diketopentamethylen und Orthophenylendiamin.

die bekannten charakteristischen Farbreaktionen der Chinoxalinderivate. Auf Grund dieses Verhaltens gegen Orthophenylendiamin kann das Produkt aus Isobutyrylchlorid kein Ortho-(1. 2.) Diketon sein. Formel II ist also auszuschliessen.

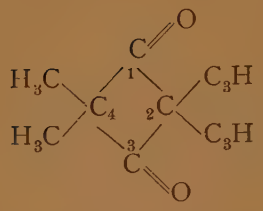
Es wurde nunmehr die Formel III für das Condensationsprodukt aus Isobutyrylchlorid auf ihre Existenzberechtigung geprüft. Nach dieser Formel müsste das Produkt das 1 . 4 . Dimetyl 2 . 5 . diketohexamethylen sein. Dieser Körper ist bekannt. Er ist von A. von Baeyer[1]) aus dem Dimethylsuccinylobernsteinsäureester zuerst hergestellt worden. Dieser Körper zeigt nun aber den Schmelzpunkt 93°, kann also unmöglich mit meinem Produkt aus Isobutyrylchlorid identisch sein.

Nun haben einige Jahre später N. Zelinsky und S. Naumow ein Stereoisomeres des Baeyer'schen Dimethyldiketohexamethylens hergestellt, dessen Schmelzpunkt in der Litteratur[2]) zu 115 bis 117° angegeben ist. Nähere Angaben sind über dieses Diketon nicht gemacht, da es gleich verarbeitet wurde zum 1 . 4 . Dimethylhexamethylen. Dieser letztere Körper hätte eventuell mit einem Diketon aus Isobutyrylchlorid identisch sein können. Der Liebenswürdigkeit des Herrn Professor N. Zelinsky-Moskau verdanke ich nun das Originalpräparat dieses Dimethyldiketohexamethylens, und ich war dadurch in die angenehme Lage versetzt, mit Sicherheit konstatieren zu können, dass dasselbe mit dem Condensationsprodukt aus Isobutyrylchlorid nicht identisch ist. Der Körper war nach einer Mitteilung Zelinsky's aus Wasser umkrystallisiert, analysenrein und sollte den Schmelzpunkt 119—120° zeigen. Trotzdem er aber mit meinem Präparat gewisse Aehnlichkeit (Sublimierbarkeit, Krystallform) hatte, erwies er sich doch als nicht identisch mit ihm. Denn die beiden Körper unterscheiden sich deutlich durch verschiedenen

1) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 25, 2122 (1892).
2) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 31, 3206 (1898).

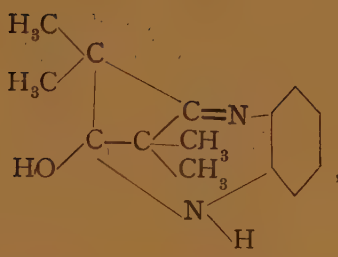
Schmelzpunkt, Flüchtigkeit mit Wasserdampf und Geruch. Zum Überfluss wurde noch das Oxim dieses Dimethyldiketohexamethylens dargestellt und nachgewiesen, dass es einen um 36° niedrigeren Schmelzpunkt hat, als das Oxim des Isobutyrylchloridcondensationsproduktes. Und endlich führt die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Zelinsky'sche Dimethyldiketohexamethylen zu einem total anderen Produkt als dasjenige, welches ich aus dem Isobutyrylchloridcondensationsprodukt bei der Condensation mit Phenylhydrazin erhalten hatte.

Dem entsprechend müssen wir nun auch Formel III für das Produkt aus Isobutyrylchlorid ausschliessen. Es bleibt nur noch Formel I übrig. Diese steht mit den studierten Eigenschaften des Produktes in Einklang, vor allem auch damit, dass dieses keine beweglichen Wasserstoffatome besitzt, also auch keine Eisenchloridreaktion gibt, während der Zelinsky'sche Körper mit Eisenchlorid, wenn auch nicht augenblicklich, so doch bei einigem Stehen oder beim Erwärmen eine bordeauxrote Färbung giebt. Auch die relative Beständigkeit meines Produktes gegen Alkali lässt sich gut mit der Tetramethylenformel in Einklang bringen. Ich muss es mir leider versagen, den experimentellen Beweis für die Richtigkeit der Tetramethylenformel des Condensationsproduktes aus Isobutyrylchlorid zu erbringen, weil dieser Körper nur schwer zugänglich ist. Dieser Beweis wäre der Abbau des Produktes zum Tetramethyltetramethylen gewesen, wozu aber eine grosse Menge Substanz nötig gewesen wäre. Auch hätte dieser Abbau wohl wenig für die definitive Erkenntnis der Konstitution genützt, denn der dem Diketon zu Grund liegende Kohlenwasserstoff, das gem.-gem. Tetramethyltetramethylen (Tetramethylcyclobutan) ist bisher nicht bekannt. Ich spreche also dem aus Isobutyrylchlorid erhaltenen Diketon einstweilen unter Vorbehalt die Formel eines 2.4.Tetramethyl-1.3.diketotetramethylens

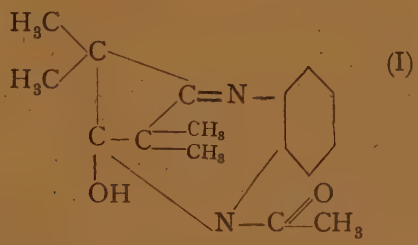


zu. Den experimentellen Beweis dafür können allerdings erst spätere Untersuchungen, sei es Reduktion oder Oxydation des Diketons, liefern.

Was endlich das anormale Condensationsprodukt aus Orthophenylendiamin und Tetramethyldiketotetramethylen betrifft, so bereitet die Deutung seiner Konstitution Schwierigkeiten, insofern als das Molekül Wasser, welches der Chinoxalin (Azin-)formel nicht entspricht, nur als Konstitutionswasser und nicht als Krystallwasser vorhanden sein kann. Gemäss der Molekulargewichtsbestimmung des Produktes hat nur 1 Molekül Orthophenylendiamin mit einem Molekül des Diketons reagiert. Es bleibt demnach nur die Möglichkeit, dass nur eine Carbonyl-Gruppe des Diketons mit einer Amidogruppe des Orthophenylendiamins in normaler Weise reagiert hat. Dementsprechend müsste der Körper eine freie Amidogruppe neben einer freien Ketogruppe enthalten. Merkwürdiger Weise sind beide Gruppen nicht nachweisbar. Letztere weder durch Phenylhydrazin, noch durch Semicarbazid, erstere nicht einmal durch Diazotieren und Kuppeln!! Da der Körper aber ein gut charakterisiertes Acetylderivat liefert, so ist man zu der Annahme gezwungen, eine aldolartige Bindung der restierenden Keto- und Amidogruppe in dem Condensationsprodukt aus Orthophenylendiamin und Tetramethyldiketotetramethylen anzunehmen, im Sinne der Formel:

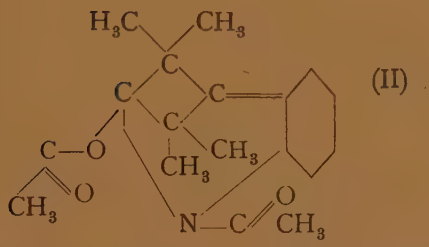


wobei dem Acetylderivat entweder die Formel:



(I)

oder



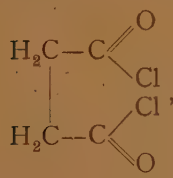
(II)

zuzuschreiben ist.

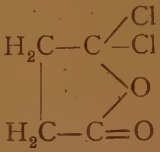
Eine sichere Entscheidung der Frage nach der Konstitution des Condensationsproduktes aus Orthophenylendiamin und Diketotetramethylcyclobutan lässt sich indessen nicht treffen, weil das Verhalten von Orthophenylendiamin (überhaupt der Orthodiamine) gegen 1 . 3 . Diketone bisher kaum eingehender untersucht worden ist. —

Im Plane vorliegender Arbeit lag es ursprünglich, auch noch das Verhalten der Chloride zweibasischer Carbonsäuren gegen starke Tertiärbasen zu untersuchen, welches recht kom-

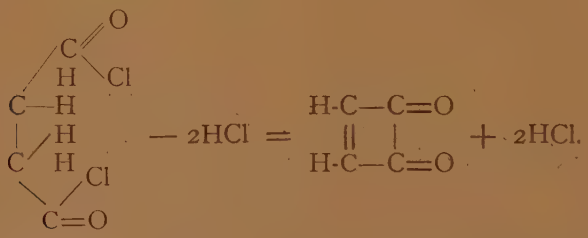
plizierte Condensationsprodukte erwarten liess mit Rücksicht auf das Verhalten der Chloride einbasischer Carbonsäuren. Untersucht wurde nur das Verhalten des Succinylchlorids gegen Pyridin, Tripropylamin und Triaethylamin. Das Chlorid der Bernsteinsäure (Succinylchlorid) stellt nach neueren Untersuchungen ein Gemisch zweier isomerer Körper vor, von denen der eine die normale Formel



, der andere die Pseudoformel



besitzt (vergl. die analoge Konstitution des Orthophtalylchlorids). Von dem Anteil der normalen Formel hätte man unter dem Einfluss der Tertiärbasen eine Condensation erwarten können, etwa im Sinne der Gleichung:



Es könnte demgemäss ein ungesättigtes Diketon der Tetramethylenreihe als Condensationsprodukt des Succinylchlorides erwartet werden. In der Tat reagiert das Succinylchlorid sehr heftig mit den angeführten Tertiärbasen und diese Reaktion verläuft zweifellos unter Abspaltung von Chlorwasserstoff, aber es gelang mir nicht, aus dem Succinylchlorid ein krystallisiertes und wohldefiniertes Reaktionsprodukt zu erhalten. Das Reaktionsprodukt ist zwar fest, aber es ist tief schwarz, vollständig amorph und nicht zu reinigen. Es hat den Charakter einer Säure, denn es löst sich in Alkalien und wird durch Säuren als schlammartige Masse wieder ge-

fällt. Einen Schmelzpunkt zeigt das Produkt auch nicht. Es beginnt von 106° an allmählich zu erweichen und zersetzt sich dann weiter unter Gasentwicklung und Aufblähen bis circa 210°. Offenbar stellt es ein hochpolymerisiertes Produkt vor, welches vielleicht der Formel $(C_4H_2O_2)x$ entsprechen könnte. Da es mir durchaus nicht gelang, das Produkt in einem einigermassen reinen Zustand zu erhalten, und da seine unerquicklichen Eigenschaften zu weiteren Untersuchungen nicht einluden, so wurde davon Abstand genommen, weitere vergebliche Mühe auf dieses Produkt zu verwenden. Es war mir bekannt, dass mit dem Chlorid der Malonsäure bereits früher bei Einwirkung tertiärer Basen ähnliche schlechte Erfahrungen gemacht worden waren und deshalb unterliess ich es, meine Untersuchungen auf die Chloride anderer zweibasischer Säuren auszudehnen, zumal da die Chloride zweibasischer Säuren keine Neigung zu zeigen scheinen, bei der Chlorwasserstoffabspaltung wohldefinierte Condensationsprodukte zu liefern.

Endlich habe ich noch versucht, aus dem Chlorkohlensäureester durch Einwirkung starker Tertiärbasen ein Condensationsprodukt zu erhalten. Die Einwirkung von Tertiärbasen auf Chlorkohlensäureester ist bereits früher einmal untersucht worden.[1]) Es war bereits festgestellt, dass sich der Chlorkohlensäureester Tertiärbasen gegenüber ähnlich wie ein Säurechlorid verhält. Er reagiert mit diesen, entsprechend seiner Natur als Aethylkohlensäureesterchlorid, und liefert Salze der betreffenden Tertiärbasen. Im scharfen Gegensatz zu den Chloriden der bisher untersuchten Carbonsäuren ergab sich jedoch die Tatsache, dass beim Chlorkohlensäureester (Chlorameisensäureester) die HCl-Abspaltung (Bildung der Hydrochloride der betreffenden Basen) durchaus nicht quantitativ erfolgt. Man kann mit einer verhältnismässig geringen

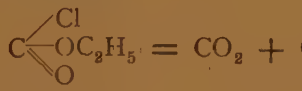
1) E. Wedekind, Annalen d. Chem. 323, 258 (1902).

Menge der Tertiärbase eine relativ grosse Menge Chlorkohlensäureester zerlegen. Denn als nach beendeter Reaktion, bei der äquimolekulare Mengen Chlorkohlensäureester und Pyridin zusammengebracht worden waren, die Reaktionsmasse, die absolut nicht mehr den sehr charakteristischen Geruch des Chlorkohlensäureesters nachweisen liess, mit absolutem Aether extrahiert wurde, roch dieser Aether noch stark nach Pyridin und liess beim Einleiten trockenen Salzsäuregases noch eine sehr beträchtliche Menge Pyridinchlorhydrat ausfallen. Ein Condensationsprodukt, welches aus dem Chlorkohlensäureester durch HCl-Abspaltung entstanden sein konnte, war auf keine Weise aufzufinden. Wie verschiedene Versuche klar bewiesen, zerfällt der Chlorkohlensäureester bei dieser Reaktion in gasförmige Produkte, von denen Kohlendioxyd in grosser Menge, Chlorwasserstoff und Chloraethyl nachweisbar waren. Der Chlorkohlensäureester verhält sich also gegen Tertiärbasen prinzipiell genau wie gegen Aluminiumchlorid und Chlorzink, eine Reaktion, die schon früher von K. Ulsch[1]) studiert und quantitativ verfolgt worden ist. Auch haben Thiele und Dent[2]) nachgewiesen, dass der Chlorkohlensäureester schon beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren zersetzt wird unter Bildung erheblicher Mengen Aethylen, während bei der Zerlegung durch Alkalien kein Aethylen gebildet wird. Es wurde deshalb die Reaktion zwischen Chlorkohlensäureester und Tertiärbasen nicht weiter verfolgt. Die Spuren einer angenehm riechenden Flüssigkeit, welche sich in dem ätherischen Filtrat der Reaktionsmasse nach Entfernung überschüssigen Pyridins durch trockenen Chlorwasserstoff fanden, sind ihrem Siedepunkt nach nichts weiter als Kohlensäurediaethylester, womit der käufliche Chlorkohlensäureester von seiner Darstellung her stets mehr oder weniger verunreinigt ist.[3])

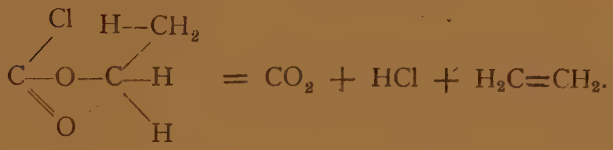
1) Annalen d. Chem. 226, 281 (1884).
2) Annalen d. Chem. 302, 256.
3) Vergl. auch K. Ulsch, Annalen 226, 281 (1884).

Tertiärbasen wirken demnach auf den Chlorkohlensäureester ganz analog wie Chlorzink und man hat den Eindruck, dass sie eine Art katalytischer Wirkung zu stande bringen, genau wie dies auch Chlorzink dem Chlorameisensäureester gegenüber tut.

Die Formulierung der Spaltung des Chlorkohlensäureesters wäre die folgende:



bezw.



B. Experimenteller Teil.

I.

Versuchsanordnung für die Isolierung der Condensationsprodukte aus Säurechloriden unter dem Einfluss tertiärer Basen.

Um die Condensationsprodukte, welche sich aus Säurechloriden unter dem Einfluss starker tertiärer Basen bilden, zu fassen, habe ich im Allgemeinen das folgende Verfahren eingeschlagen:

Die tertiäre Base wurde mit einem hydroxylfreien Lösungsmittel verdünnt. Als Verdünnungsmittel nimmt man am zweckmässigsten Schwefelkohlenstoff oder Ligroïn. In diesen Lösungsmitteln sind die Produkte der Chlorwasserstoffentziehung aus den Säurechloriden vielfach löslich, während das sich bildende salzsaure Salz der betreffenden tertiären Base darin unlöslich ist. Lösungsmittel wie auch Base werden vorher sorgfältigst auf Trockenheit geprüft, und zwar mittels wasserfreien Kupfersulfates. Bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel darf man hierbei aber nicht das wasserfreie schwefelsaure Kupfer zu dem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Base hinzugeben; vielmehr ist es notwendig, Lösungsmittel und Base für sich allein mit wasserfreiem Kupfersulfat zu versetzen, und zu prüfen, ob es farblos bleibt. Fügt man wasserfreies Kupfersulfat zu dem Gemisch von Base und Schwefelkohlenstoff hinzu, so tritt Reaktion ein unter Schwärzung.

Das vollständig trockene Gemisch von tertiärer Base und Verdünnungsmittel wird nun in einen Kolben gegeben, und dann lässt man etwas weniger als die für ein Molekül Base berechnete Menge Säurechlorid langsam zutropfen. Um auch die Feuchtigkeit der Luft abzuhalten, wird durch den Apparat ein langsamer Strom gut getrockneten Wasserstoffs geschickt. Alle Öffnungen des Apparats, auch der Tropftrichter, sind sorgfältig mit Chlorcalciumrohr zu verschliessen. Eine besondere Kühlung des Apparats ist meist nicht notwendig, zweckmässig ist es jedoch, die Reaktionsmasse ab und zu gut durchzuschütteln. Wird die Reaktion zu heftig, so lässt man das Säurechlorid eine Zeit lang nicht hinzutreten.

Der erste Tropfen des Säurechlorids reagiert meist schon mit der tertiären Base unter Abscheidung ihres salzsauren Salzes. Ist alles Säurechlorid zu der Base hinzugetropft, so bildet die Reaktionsmasse meist eine mehr oder weniger gefärbte halbfeste Krystallmasse. Diese wird nach Zugabe eines weiteren Überschusses an Verdünnungsmittel eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt und über Nacht stehen gelassen.

Um das gebildete salzsaure Salz der tertiären Base von dem Condensationsprodukt aus dem Säurechlorid zu trennen, wird die ganze Masse in einen grossen Soxleth-Apparat gebracht und 2—3 Tage mit dem Verdünnungsmittel (Schwefelkohlenstoff) extrahiert, bis die abtropfende Flüssigkeit nicht mehr gefärbt ist. Das im Soxleth-Apparat zurückgebliebene salzsaure Salz der tertiären Base wird dann in Wasser gelöst. Spuren anderer Substanzen werden durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Aether entfernt. Die wässrige Lösung des Salzes der tertiären Base wird dann im Wasserbade zur Trockne eingedampft und das auskrystallisierte Salz im Trokkenschrank bei 110° getrocknet bis zur Gewichtskonstanz. Man erhält auf diese Weise das salzsaure Salz der betreffenden tertiären Base in rein weissem Zustande und meist auch in fast quantitativer Ausbeute.

Das Condensationsprodukt aus dem Säurechlorid befindet sich in Schwefelkohlenstoff oder anderer hydroxylfreier Lösung und wird verschieden weiter verarbeitet.

So gut die Ausbeute an dem Salz der tertiären Base ist, so schlecht ist meist die Ausbeute an dem Condensationsprodukt aus dem betreffenden Säurechlorid. Dieses stellt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels meist ein braun- bis orangerotes Öl vor, das manchmal auf Zusatz von Ligroïn das betreffende feste Condensationsprodukt ausfallen lässt. Stets ist es verunreinigt mit der dem Säurechlorid zu Grunde liegenden freien Säure bezw. deren Anhydrid. Auch reagiert manchmal noch unverändertes Säurechlorid in der Lösung des Condensationsproduktes mit unveränderter Base und es fällt nach dem Filtrieren noch ein weiterer geringer Niederschlag von salzsaurem Salz der tertiären Base aus, so dass in manchen Fällen fünf- bis sechsmaliges Filtrieren nötig ist, ehe man die Lösung des Condensationsproduktes aus dem betreffenden Säurechlorid klar erhält.

Von dem Augenblicke an, wo man die Reaktionsmasse in den Soxleth-Apparat bringt, kann die Luft und deren Feuchtigkeit nicht mehr ferngehalten werden, und daher kommt es auch, dass sich aus dem etwaigen nicht veränderten Säurechlorid die freie Säure bezw. deren Anhydrid in mehr oder weniger grosser Menge bilden kann. Erst wenn ein Tropfen der freien tertiären Base in dem klaren Filtrat des Condensationsproduktes keine Trübung mehr hervorbringt, ist alles Säurechlorid verbraucht. Und dann erst kann man an die Reindarstellung des betreffenden Condensationsproduktes gehen.

Die tertiären Basen spalten aus dem Molekül des Säurechlorids je nach ihrer Stärke mehr oder weniger leicht und vollständig Chlorwasserstoff ab. Als am meisten geeignete Base hat sich das Triaethylamin erwiesen. Einerseits ist es eine ziemlich starke Base, reagiert also relativ schnell und vollständig mit dem Säurechlorid, andrerseits hat es den grossen

Vorteil, dass sein salzsaures Salz — das sich bei der Reaktion bildet, — nicht hygroskopisch ist im Gegensatz zu den salzsauren Salzen der meisten anderen in Betracht kommenden tertiären Basen. Da es sich bei der Reaktion darum handelt, Feuchtigkeit auf jede mögliche Art fernzuhalten, weil diese der Reaktion einen anderen Verlauf — Vermehrung der Anhydridbildung u. s. w. — gibt, so ist gerade der Umstand nicht zu unterschätzen, dass das Trianthylamin ein salzsaures Salz bildet, das nicht hygroskopisch und sehr luftbeständig ist, sich erst bei 252—253° zersetzt und infolgedessen bei ziemlich hoher Temperatur getrocknet werden kann. Von anderen tertiären Basen habe ich noch Pyridin, Tripropylamin und n-Methylpiperidin angewendet. Dieselben eignen sich für den vorliegenden Zweck nur dann, wenn man unmittelbar nach Beendigung der Reaktion das Condensationsprodukt aus dem Säurechlorid mit Wasserdampf übertreiben will, da ihre salzsauren Salze äusserst hygroskopisch sind.

Zu quantitativen Versuchen eignet sich dagegen nur das Triaethylamin, in allen Fällen, wo es sich darum handelt, nach Beendigung der Reaktion die Menge des gebildeten salzsauren Salzes zu bestimmen.

II.

Das Condensationsprodukt aus Phenylacetylchlorid (Benzyldiphenylpyronon) und Überführung desselben in Benzyldiphenyldioxypyridin.

J. Häussermann[1]) hat im Jahre 1902 durch Einwirkung von Tripropylamin (bezw. Pyridin) auf das Chlorid der Phenylessigsäure einen Körper der Formel $(C_8H_6O)_3$ vom Schmelzpunkt 173/4° hergestellt, den er als symmetrisches (1.3.5) Triphenylphloroglucin bezeichnet. Von diesem Körper standen mir einige Gramme zu Verfügung und ich ver-

1) J. Häussermann: Inaugural-Dissertation. Tübingen 1902.

suchte zunächst die Einwirkung von Ammoniak unter Druck auf diesen Körper zu studieren, um zu entscheiden, ob der betreffende Körper wirklich das 1.3.5 Triphenylphloroglucin oder ein α-Benzyl-β,β' diphenylpyronon vorstellt. In letzterem Falle müsste die Einwirkung von Ammoniak unter Druck den Körper in ein Pyridinderivat verwandeln.

2 g des Körpers aus Phenylacetylchlorid und Tripropylamin vom Schmelzpunkt 173/4° wurden mit 8 g concentrierter Ammoniakflüssigkeit im Einschlussrohr 11 Stunden lang auf 80 bis 100° erhitzt und dann während weiterer 8 Stunden allmählich die Temperatur auf 130 bis 140° gesteigert. Nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet. Druck war nicht in ihr vorhanden. Der Inhalt der Röhre war schön krystallisiert, aber etwas bräunlich gefärbt. Er wurde mit Wasser auf ein Filter gespült und solange gewaschen, bis er nicht mehr nach Ammoniak roch. Die Krystalle wurden dann zweimal aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Der Rest wurde aus den Mutterlaugen durch Wasser vollständig ausgefällt. Ich erhielt auf diese Weise den Körper in fein krystallinischem, silberglänzendem Zustande. Er zeigte den Schmelzpunkt 260° (uncorr.).

Die Ausbeute betrug 1,6 g gleich 80% der Theorie. Die Mutterlauge des Rohprodukts, die stark nach Ammoniak roch, liess auf Zusatz von Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion eine geringe Menge eines gelblich braunen Körpers ausfallen, der einen intensiven honigartigen Geruch hatte. Er löste sich in Alkohol, war aber nicht krystallinisch und farblos zu erhalten. Er war wenig rein, denn er begann bei der Schmelzpunktsaufnahme bereits bei 75° zu sintern und schmolz langsam zwischen 100 und 110°. Bei 130° zersetzte er sich unter Gasentwicklung.

Eigenschaften und Analyse des Benzyldiphenyldioxypyridins.

Die Analyse des oben besprochenen Körpers vom Schmelzpunkt 260° ergab folgende Resultate:

I. 0,1593 g Substanz lieferten 5,6 ccm Stickstoff, aufgefangen über 33%iger Kalilauge bei 15,5° und 736,5 mm Barometerstand.

II. 0,1495 g Substanz lieferten 0,4463 g CO_2 und 0,0721 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
	II.	I.
$C_{24}H_{19}O_2N$ (353)		
C = 81,6%	81,42%	
H = 5,39%	5,36%	
N = 3,99%		3,99%.

Die Analyse spricht also für ein Benzyldiphenyldioxypyridin. Dieses ist bisher noch nicht bekannt.

Der Körper vom Schmelzpunkt 260° löst sich leicht in Eisessig, schwerer in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether, Ligroïn, Aceton und Chloroform. Besonders aus der alkoholischen Lösung krystallisiert er in sehr schönen silberglänzenden kleinen Krystallen, die ganz farblos sind. Er hat ferner gleichzeitig basische und saure Eigenschaften. So löst er sich mässig leicht in Natriumcarbonatlösung, leicht in Alkalilauge. In concentrierter Schwefelsäure ist er ziemlich leicht löslich, und fällt aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. In concentrierter Salzsäure ist er schwerer löslich. Wasser fällt ihn aus dieser Lösung aber nicht wieder aus. Aus der salzsauren Lösung fällen den Körper Alkalilaugen. Ueberschuss an Alkali löst ihn jedoch wieder. Säurezusatz bis zur schwach sauren Reaktion fällt den Körper dann wieder aus der alkalischen Lösung in farblosen Flocken, die das Aussehen von Aluminiumhydroxyd haben. Ammoniak löst auch den frisch gefällten Körper nicht wieder auf.

Eine Lösung von Brom in Eisessig wird durch die Lösung des Benzyldyphenyldioxypyridins in Eisessig nicht entfärbt, während die Eisessiglösung des Benzyldiphenylpyronons (Triphenylphloroglucins) wie auch die Eisessiglösung der Dehydracetsäure Brom, wenn auch langsam, entfärben.

Mit Eisenchlorid gibt das Benzyldiphenyldioxypyridin in alkoholischer Lösung eine intensiv rotbraune Färbung, während das Benzyldiphenylpyronon in alkoholischer Lösung keine Eisenchloridreaktion gibt. Auch gibt der Körper die Liebermann'sche Phenolreaktion mit rosenroter Farbe.

Um festzustellen, ob das Benzyldiphenylpyronon überhaupt im Stande ist, ein Eisensalz zu liefern, wurde das Natriumsalz desselben in Wasser gelöst und mit einer Lösung von Eisenchlorid versetzt, die mit einem Tropfen Ammoniak gerade neutralisiert war. Es fiel augenblicklich ein weisser flockiger Niederschlag aus. Auf analoge Weise entstehen durch Zusatz von Kupfersulfat zur Lösung des Natriumsalzes das Kupfersalz des Benzyldiphenylpyronons, ein grünlich gefärbter flockiger Körper. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Natriumsalzes ein sehr schönes farbloses Silbersalz, das fast krystallinische Flocken bildet, und auch beim längeren Stehen am Licht nicht grau wird.

Acetylprodukt des Benzyldiphenyldioxypyridins.

2,5 g des Benzyldiphenyldioxypyridins werden mit 50 g Essigsäureanhydrid und 5 g frisch geschmolzenem Natriumacetat 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Das flüssige Rohprodukt wurde dann noch heiss in kaltes Wasser gegossen. Es schied sich darin sofort eine gelblich-braune Ölschicht ab, die bald krystallinisch erstarrte. Das krystallinische Rohprodukt wurde zweimal aus 96%igem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 2,3 g. Aus den Mutterlaugen der Krystallisation wurde durch Wasser noch ein Teil des Acetylproduktes ausgefällt Das Acetylprodukt bildet in reinem Zustande gut krystallisierende farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 165°.

Die Analyse dieses Produktes ergab folgende Resultate:

I. 0,1152 g Substanz lieferten 0,3258 g CO_2 und 0,0585 g H_2O.

II. 0,1493 g Substanz lieferten 0,4216 gr CO_2 und 0,0720 g H_2O.

Berechnet für das Diacetylprodukt:	Gefunden:	
$C_{28}H_{23}O_4N$ (437)	I.	II.
C = 76,89%	77,13%	77,01%.
H = 5,26%	5,6%	5,4%.

Das Monoacetylprodukt $C_{26}H_{21}O_3N$ (395) würde dagegen verlangen: C=78,99%; H=5,32%. Also ist der Körper vom Schmelzpunkt 165° (uncorr.) das Diacetylprodukt des Benzyldiphenyldioxypyridins und es kommt ihm die Formel zu:

$$C_{24}\ H_{17}\ N\ (O\ .\ CO\ .\ CH_3)_2.$$

Vergeblicher Versuch, das Benzyldiphenyldioxypyridin zu oximieren.

0,5 g des Benzyldiphenyldioxypyridins vom Schmelzpunkt 260° wurden in 110 g 10%iger Kaliumcarbonatlösung unter Zusatz von etwas Kalilauge gelöst und zu der Lösung in der Kälte 2 g salzsaures Hydroxylamin, gelöst in wenig Wasser, hinzugegeben. Nach eintägigem Stehen wurde die Lösung auf dem Wasserbade zwei Stunden erwärmt. Nach dem Erkalten zeigte sich immer noch kein Niederschlag des Oxims. Dann wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Es fiel jetzt ein weisser volluminöser Niederschlag aus, der filtriert und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. Er bildete dann schöne silberglänzende Kryställchen, die den Schmelzpunkt 260° (uncorr). zeigten. Ich hatte also nur das Ausgangsmaterial wiedererhalten. Der Körper liess sich, wie von vornherein zu erwarten war, nicht oximieren.

Vergeblicher Versuch, das Diphenylbenzyldioxypyridin zu reduzieren.

1,2 g des Diphenylbenzyldioxypyridins vom Schmelzpunkt 260° wurden mit der achtfachen Menge trockenen Zinkstaubs innig verrieben und dieses Gemisch in einem mit säbelförmig gebogenem Condensationsrohr versehenem Vakuum-

kolben über freier Flamme erhitzt. Zuerst zeigte sich eine geringe Dampfbilduug, dann setzten sich oben im Kolben Spuren einer scheinbar sehr schwer siedenden Substanz an. Das Vakuum war ein sehr gutes. Die Zinkstaubdestillation musste schliesslich unterbrochen werden, weil das Glas des Fraktionskolbens in der Hitze weich und durch den äusseren Luftdruck allmählich eingebogen wurde. Der Zinkstaub wurde nach dem Erkalten mit absolutem Alkohol übergossen, erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Die Spuren des in das Condensationsrohr sublimierten Körpers rochen schwach, aber nicht basisch. Der Kolbeninhalt wurde dann wiederholt mit siedendem Alkohol extrahiert. Aus der vom Zinkstaub abfiltrierten alkoholischen Lösung krystallisierten beim Eindunsten farblose Krystalle aus, die in Eisessig gelöst und durch Wasserzusatz aus dieser Lösung wieder ausgefällt wurden und nun den Schmelzpunkt 256° zeigten.

Der Zinkstaub wurde dann, um alles Ausgangsmaterial zurückzuerhalten, mit konzentrierter Salzsäure, teilweise unter Erwärmen, in Lösung gebracht. Es blieb eine ganz geringe Menge eines weissen flockigen Körpers ungelöst, der sich aber in Eisessig löste und durch Wasser aus dieser Lösung wieder gefällt wurde. Er zeigte ebenfalls in rohem Zustand den Schmelzpunkt 256°. Ich erhielt so im Ganzen 0,8 g des Ausgangsmaterials zurück.

Ebensowenig liess sich das Benzyldiphenyldioxypyridin durch Erhitzen mit 80prozentiger Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Einschlussrohr auf 140° während 7 Stunden reduzieren. Ich erhielt beim Behandeln des Röhreninhaltes mit Wasser und durch mehrfaches Umkrystallisieren der abgeschiedenen Krystallmasse aus heissem Alkohol das Ausgangsmaterial in farblosen silberglänzenden Krystallen zurück, die den Schmelzpunkt 259—260° zeigten. Von 1 g des Diphenylbenzyldioxypyridins erhielt ich 0,7 g zurück.

Auch die Oxydation des Diphenylbenzyldioxypyridins

schien wenig Erfolg zu versprechen. Die Oxydation des Benzyldiphenylpyronons (sog. Triphenylphloroglucins nach Häussermann) mittels Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung hatte mir nur Benzoësäure, und zwar in ziemlicher Menge, geliefert, die durch ihren charakteristischen Geruch und ihren Schmelzpunkt (121°) nachgewiesen wurde.

Ein Vorversuch, der unter den gleichen Bedingungen, allerdings mit einer sehr geringen Menge des Benzyldiphenyldioxypyridins angestellt wurde, lieferte mir nur sehr wenig eines unreinen gelblichen Körpers, der deutlich nach Benzoësäure roch und einen undeutlichen Schmelzpunkt zeigte, der in der Nähe des Schmelzpunktes der Benzoësäure lag.

Das Auftreten der Benzoësäure als Oxydationsprodukt des Benzyldiphenyldioxypyridins ist übrigens nichts Unerwartetes. Hat doch A. E. Tschitschibabin[1]) nachgewiesen, dass die Benzyl- und Phenylpyridine bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ in saurer Lösung Pyridincarbonsäuren liefern, dass dagegen in neutraler oder alkalischer Lösung sich hauptsächlich Benzoësäure bildet neben Spuren von Pyridincarbonsäuren.

Es wurde deshalb von der Oxydation des Benzyldiphenyldioxypyridins Abstand genommen, zumal da ich dazu eine ziemliche Menge Substanz hätte gebrauchen müssen.

Zu erwarten wäre bei der Oxydation dieses Körpers in saurer Lösung etwa eine α-γ-Dioxy-α′, β, β′pyridintricarbonsäure.

Gleichwohl dürfte es wohl kaum mehr einem Zweifel unterliegen, dass das Produkt der Einwirkung von Ammoniak auf das Häussermann'sche sog. Triphenylphloroglucin das α′-Benzyl-β-β′diphenyl-αγ-dioxypyridin darstellt, wofür sämtliche Eigenschaften des Körpers sprechen, vor allem die Tatsache, dass nur ein Sauerstoffatom in dem sog. Triphenylphloroglucin durch den Ammoniakrest ersetzt werden kann,

---

1) Chem. Centralblatt 1904, I, 1358.

unter den oben genannten Bedingungen. Das von Häussermann als symm. Triphenylphloroglucin bezeichnete Produkt vom Schmelzpunkt 173/4° ist demnach als α-Benzyl-β,β'-diphenylpyronon zu bezeichnen. Als solches könnte man von ihm erwarten, dass es imstande ist, Oxoniumverbindungen zu geben.

Man hat nun in letzter Zeit die Erfahrung gemacht, dass vor allem Zinntetrachlorid mit sauerstoffhaltigen Körpern gut krystallisierende Oxoniumsalze liefert. Ich versuchte also, auf eine Lösung von Benzyldiphenylpyronon in Chloroform eine Chloroformlösung von Zinntetrachlorid einwirken zu lassen.

Aber selbst nach mehrtägigem Stehen erhielt ich keinen Niederschlag der betreffenden Oxoniumverbindung. Als aber die Chloroformlösung verdunstet wurde, schieden sich sehr schöne nadelförmige farblose Krystalle aus, die zu Büscheln vereinigt waren. Sie zeigten nach dem Trocknen auf Ton und Waschen mit Ligroïn den Schmelzpunkt 59/60°, sinterten allerdings schon einige Grade vorher.

Eine Lösung von Pikrinsäure in Chloroform ruft in der Chloroformlösung des Benzyldiphenylpyronons keinen Niederschlag hervor.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass das Benzyldiphenyldioxypyridin, mit Hydrazinhydrat im Einschlussrohr 6 Stunden auf 120° erhitzt, einen rötlichen Körper in ziemlich guter Ausbeute liefert, der zuerst zäh ist und nicht fest wird. Wird der Körper mit Wasser gewaschen und längere Zeit damit stehen gelassen, so wird er schliesslich körnig und fest. Er schmilzt im rohen Zustand bei circa 94° (unscharf) unter Zersetzung und ist löslich in Salzsäure, Chloroform, Benzol u. s. w. Aus der salzsauren Lösung wird er durch Ammoniak in weissen Flocken gefällt, aus der Chloroformlösung fällt ihn Ligroïn, aber nicht rein weiss, während er aus der benzolischen mit Tierkohle behandelten Lösung durch Ligroïn nur in unreinem Zustande ausgefällt wird.

III.

n-Butyrylchlorid und Tertiärbasen.

Unter den früher beschriebenen Bedingungen wurden 95 g Triäthylamin mit 101,7 g n-Butyrylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung in Reaktion gebracht. Die Reaktion war besonders im Anfang ziemlich heftig. Die Reaktionsmasse stellte eine gelbe bis orangefarbige Krystallmasse vor. Sie wurde mit Schwefelkohlenstoff im Soxleth-Apparat extrahiert und zum Schluss mit absolutem Aether behandelt, bis das Filtrat farblos abtropfte.

Das gebildete salzsaure Triäthylamin wurde dann in Wasser gelöst, zweimal mit Aether ausgeschüttelt, die Salzlösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und im Trockenschrank bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ich erhielt 125,5 g salzsaures Triäthylamin in rein weissem Zustande, (Theorie 129 g), d. s. 97,3% der Theorie.

Die Schwefelkohlenstofflösung, die das Condensationsprodukt aus n-Butyrylchlorid enthielt und rotbraun gefärbt war, wurde noch mit einigen Tropfen Triäthylamin versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel, filtriert und auf dem Wasserbade von Schwefelkohlenstoff und Aether befreit. Es blieb ein rotbraunes Öl zurück, das beim Behandeln mit Ligroïn allmählich fest wurde, aber nicht krystallisierte. Diese feste Masse setzte sich an den Gefässwandungen beim Umschütteln fest und das Ligroïn konnte davon leicht abgegossen werden. Die Ligroïnlösung war gelb gefärbt und roch unangenehm. Es wurde solange mit Ligroïn gewaschen, bis dieses nicht mehr gefärbt wurde. Die vereinigten Ligroïnlösungen wurden auf dem Wasserbad vom Ligroïn befreit. Es blieben ungefähr 10 g eines gelben Öles zurück; bei wiederholter fraktionierter Destillation erhielt ich ungefähr 2 g eines farblosen Öles, das zwischen 120 und 155° aufgefangen wurde und dessen Hauptmenge zwischen 140 und 145° über-

ging. Dieses Öl roch sehr angenehm aromatisch und lieferte ein Semikarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 134° (uncorr.) zeigte.

Die Versuche, das feste Condensationsprodukt aus n-Butyrylchlorid, nach dem Behandeln mit Ligroïn, zu reinigen und zum Krystallisieren zu bringen, schlugen alle fehl. Zunächst wurde die braune zähflüssige Masse, die einen recht unangenehmen Geruch hatte und der Menge nach das Hauptprodukt der Einwirkung von Triäthylamin auf n-Butyrylchlorid darstellte, in Essigsäuremethylester gelöst und mit Ligroïn gefällt. Dies führte zu keinem festen Produkt. Dann wurde das Condensationsprodukt in sehr verdünnter Natriumcarbonatlösung gelöst und mit Tierkohle längere Zeit erhitzt und aus dieser Lösung mit Schwefelsäure gefällt. Wenn auch der zuerst ausfallende Niederschlag fast farblos war, so bräunte er sich doch beinahe sofort wieder an der Luft und blieb schmierig und klebrig. Schliesslich wurde das nochmals aus Natriumcarbonatlösung mit Schwefelsäure gefällte Produkt sofort in Aether aufgenommen, der Aether über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und dann die ätherische Lösung im Vakuum langsam verdunsten gelassen, bis auf circa die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens. Dann wurde Ligroin zur Lösung gegeben. Es fielen weisse Flocken aus, die aber sehr bald wieder braun und klebrig wurden, sobald sie filtriert wurden. Es gelang mir auf keine Weise, dies Produkt rein zu erhalten.

Bei einem zweiten Versuch wurden 95 g Triäthylamin auf 100 g Butyrylchlorid einwirken gelassen, ebenfalls in Schwefelkohlenstofflösung. Die rotbraune Lösung des Condensationsproduktes, die ich nach der Trennung vom salzsauren Triäthylamin erhielt, wurden nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes mit Wasserdampf behandelt. Die Ausbeute an Rohprodukt vor der Wasserdampfdestillation betrug fast 60 g. Es ging sofort mit den Wasserdämpfen

ein angenehm riechendes, schwach gelbliches Öl über. Nach 2 Stunden wurde die Wasserdampfdestillation unterbrochen, als nur noch Spuren einer unangenehm riechenden Substanz mit den Wasserdämpfen überdestillierten. Das Öl wurde ausgesalzen mit Aether ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel auf dem Wasserbade abdestilliert. Die Menge des Öls aus der Wasserdampfdestillation betrug 28,5 g.

Im Kolben der Wasserdampfdestillation war eine braune schmierige unangenehm riechende Masse zurückgeblieben. Diese wurde in sehr verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung kurze Zeit mit Tierkohle gekocht und dann schwach angesäuert. Es fiel wieder ein gelblicher schmieriger Körper aus, der nicht zu reinigen war.

Das Öl der Wasserdampfdestillation wurde nun im Vakuum von 180 mm fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf konnte dabei eine farblose Flüssigkeit aufgefangen werden zwischen 55° und 100° und ein schwach gelb gefärbtes Öl zwischen 101° und 160°. Im Kolben blieben nur wenige Tropfen eines dicken gelben Öles zurück. Nach verschiedenen fraktionierten Destillationen der Produkte der Vakuumdestillation erhielt ich beim Fraktionieren unter gewöhnlichem Druck schliesslich 8,2 g eines farblosen, sehr angenehm riechenden Öles, das zwischen 139° und 144° überging und zwar der Hauptmenge nach bei 142° (uncorr.).

Dies Öl lieferte kein festes Phenylhydrazon, auch kein festes Oxim, wohl aber ein sehr schön krystallisierendes Semicarbazon. Mit Natriumbisulfit gab es keine krystallisierende Verbindung und reagierte auch nicht mit Benzoylchlorid.

Alle diese Eigenschaften sprechen dafür, dass in diesem Öl das theoretisch als Abspaltungsprodukt zu erwartende Di-*n*-propylketon vorliegt. Dieses siedet nach Kurz bei 144°, nach Schtscherbakow bei 141—142,5°, reagiert nicht mit

Natriumbisulfit und gibt nur ein flüssiges Oxim vom Siedepunkt 190—195°.

Semicarbazon des Di-n-propylketons (Butyrons):

6,5 g des Öles aus Butyrylchlorid vom Sdp. 139—144° wurden in wenig Alkohol gelöst und zu dieser Lösung eine ziemlich konzentrierte Lösung von 7 g salzsaurem Semicarbazid in Wasser und eine ebenfalls concentrierte Lösung von 6,2 g Kaliumacetat in Alkohol hinzugegeben. Es fiel alsbald ein weisser krystallisierter Körper in grosser Menge aus. Nach 24stündigem Stehen wurde er, nach dem Behandeln mit Wasser, abfiltriert und zweimal aus heissem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 4,4 g. Das Semicarbazon bildet dann sehr schöne farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 133°, die aber noch schwach nach dem Di-n-propylketon riechen.

Der Körper ist leicht löslich in Aethyl und Methylalkohol sowie in Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Die Analyse des Produktes ergab folgende Werte:

I. 0,1388 g Substanz ergaben 0,2824 g CO_2 und 0,1260 g H_2O.

II. 0,1814 g Substanz ergaben 40,2 ccm Stickstoff, aufgefangen über 50%iger Kalilauge bei 17° und 732 mm Barometerstand.

Nach weiterem Umkrystallisieren aus Benzol ergaben

III. 0,1486 g Substanz 0,3053 g CO_2 und 0,1370 g H_2O.

IV. 0,1188 g Substanz 25,8 ccm Stickstoff, aufgefangen über 50%iger Kalilauge bei 18° und 733 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden für:			
$C_8H_{17}ON_3$ (171)	I.	II.	III.	IV.
C = 56,14%	55,5%		56,03%	
H = 9,94%	10,1%		10,3%	
N = 24,56%		25,1%		24,57%.

Nach Darstellung dieses Semikarbazons und Ausführung der Analysen fand ich, dass das δ-Semikarbazoheptan, das Semikarbazon des Di-n-propylketons, bereits von Walter Dil-

they[1]) hergestellt worden ist. Er gibt als Schmelzpunkt dafür 133° an.

Es dürfte somit wohl nicht mehr zweifelhaft sein, dass das von mir bei der Einwirkung tertiärer Basen auf n-Butyrylchlorid erhaltene Öl das Di-n-propylketon wirklich ist. Dasselbe könnte entstanden sein als Spaltungsprodukt des von mir nicht fassbaren, aber erwarteten α-Propyl-β,β'-diäthylpyronons.

Über das Hauptprodukt der Chlorwasserstoffentziehung aus n-Butyrylchlorid kann ich weiter nichts sagen, als dass es saure Eigenschaften hat und sich äusserst leicht zersetzt.

IV.

Isobutyrylchlorid und Tertiärbasen.

Die Einwirkung von Triäthylamin auf Isobutyrylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung unter den vorher beschriebenen Sicherheitsmassregeln führt zu einer orangerot gefärbten mit einem Öl durchsetzten Krystallmasse, die neben dem Geruch nach Schwefelkohlenstoff nicht unangenehm nach Krauseminzöl, daneben aber auch etwas stechend riecht. Die Reaktionsmasse wurde so verarbeitet, dass sie zum Sieden des Schwefelkohlenstoffes erhitzt und dann filtriert wurde. Sie wurde mit Schwefelkohlenstoff und absolutem Aether gewaschen, bis das Lösungsmittel farblos abtropfte. Dann wurde die nur noch schwach gelb gefärbte Krystallmasse des salzsauren Triäthylamins im Soxleth-Apparat solange mit Schwefelkohlenstoff und zuletzt mit Aether extrahiert, bis sie rein weiss war, in Wasser gelöst, einmal mit Aether durchgeschüttelt, dann die wässrige Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, und die abgeschiedene Krystallmasse im Trockenschrank bei 135° getrocknet. Ich erhielt so eine farblose weisse Krystallmasse, die nicht mehr roch. Eine

1) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 34, 2122.

Probe derselben liess beim Hinzufügen von Natronlauge deutlich den Geruch nach Triäthylamin erkennen. Ausbeute an salzsaurem Triäthylamin 123 g aus 95 g Triäthylamin und 100 g Isobutyrylchlorid; dies entspricht 95% der Theorie.

Die Schwefelkohlenstoff-Aether-Extrakte wurden vereinigt und stehen gelassen, wobei sich noch wenig Krystalle von salzsaurem Triäthylamin in ihnen absetzten. Als ein Tropfen Triäthylamin in der frisch filtrierten Lösung, die rotbraun gefärbt war, keinen Niederschlag mehr hervorbrachte, wurde die Lösung im Vakuumexsikkator über Paraffin verdunstet, und dann zu dem öligen Rückstand, in dem sich schöne farblose Krystalle abgesetzt hatten, leichtsiedendes Ligroïn hinzugegeben, solange als sich noch neue Krystalle absetzten. Diese Krystalle wurden abgesaugt, schnell mit leichtsiedendem Ligroïn gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Dann wurden sie durch zweimalige Sublimation gereinigt. Sie zeigten dann den Schmelzpunkt 115/116° und waren als rein zu betrachten. Ausbeute an diesem Körper 12 g, d. s. 18,3% der Theorie.

Das als Nebenprodukt erhaltene rotbraune Öl wurde dann der wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen. Es zeigte keinen konstanten Siedepunkt und wurde zwischen 120° und 210° in verschiedenen Fraktionen aufgefangen. Die Hauptmengen des Öles wurden zwischen 148° und 154° aufgefangen (Siedepunkt der Isobuttersäure 153,5°), und zwischen 165° und 185° (Siedepunkt des Isobuttersäureanhydrids bei 179°). Sie waren fast farblos und entwickelten mit trocknem Kaliumcarbonat lebhaft Kohlendioxyd, auch rochen sie deutlich nach Isobuttersäure resp. Isobuttersäureanhydrid. Bei 220° schien Zersetzung des Rückstandes im Fraktionskolben einzutreten. Das kurz vorher überdestillierte Öl (zwischen 185° und 220°) war orangegelb gefärbt und liess auf Zusatz von Ligroïn eine geringe Menge farbloser seidenglänzender Nadeln fallen, die bei 115° zum Teil sinterten, aber erst bei 250° vollständig schmolzen unter Zersetzung und Braunfärbung.

Das Condensationsprodukt aus Isobutyrylchlorid vom Schmelzpunkt 115°.

Das Hauptprodukt der Einwirkung von Isobutyrylchlorid auf Triäthylamin ist vor allem dadurch gekennzeichnet, dass es einen ganz eigentümlichen zugleich an Menthol und Kampher erinnernden Geruch und eine ganz ausserordentlich grosse Krystallisationsfähigkeit besitzt und sehr leicht flüchtig ist. Das sublimierte Produkt bildet sehr schöne lange farblose Nadeln, während das aus irgend welcher Lösung auskrystallisierte Produkt derbe prismenartige Krystalle bildet. Der Körper ist ziemlich schwer löslich in Wasser, mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig, schwer löslich ist er auch in Ligroïn. Sonst ist er in fast allen organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger leicht löslich, vor allem in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol. Auch mit Aether- und Schwefelkohlenstoffdämpfen ist er etwas flüchtig. In Alkalicarbonatlösung löst er sich schwer, dagegen löst ihn Alkalilauge ziemlich leicht, auch wird er aus dieser Lösung durch Säuren nicht mehr gefällt. Wenn man den Körper mit 20% Kalilauge längere Zeit im Einschlussrohr auf 100° erhitzt, löst er sich zum grössten Teil darin auf. Ein Teil bleibt als ölige Schicht auf der Kalilauge schwimmen. Öffnet man das Einschlussrohr, so riecht es stark nach dem Ausgangsmaterial. Durch Extrahieren mit Aether ist dasselbe jedoch nicht wieder krystallinisch zurückzuerhalten. Nur der Geruch ist intensiv. Aber auch die alkalische Lösung gibt beim Ansäuern keinen Niederschlag. Auch wenn man die saure Lösung mit Aether durchschüttelt, nimmt der Aether nichts auf.

Mit Eisenchlorid giebt er weder in alkoholischer noch in wässriger Lösung eine Färbung, auch nicht beim Erhitzen. Brom in Eisessig wird durch ihn nicht entfärbt, eine alkalische Lösung des Körpers entfärbt auch Permanganat nicht. Zur

Kontrolle wurde ungefähr die gleiche Menge Zimmtsäure in Eisessig gelöst und Brom hinzugefügt. Hier trat fast augenblicklich Entfärbung ein. Die ungefähr gleiche Menge Zimmtsäure in Sodalösung entfärbte Permanganat auch sofort.

Die Analyse des nochmals sublimierten Isobutyrylchloridcondensationsproduktes ergab folgendes Resultat:

I. 0,1686 g Substanz lieferten 0,4250 g CO_2, das Wasser ging verloren.

II. 0,1874 g Substanz lieferten 0,4699 g CO_2 und 0,1439 g H_2O.

Eine qualitative Probe ergab, dass der Körper keinen Stickstoff enthielt.

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_4H_6O)_x = x . (C_4H_7OCl—HCl)$.	I.	II.
C = 68,57%	68,7%	68,4%
H = 8,57%		8,6%.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Körpers mit Hülfe der Gefrierpunktserniedrigung reinen Benzols ergab die überraschende Thatsache, dass sich ein Produkt gebildet hatte dass weder die drei- noch die vierfache Molekulargrösse des Atomkomplexes C_4H_6O, sondern nur dessen zweifache Molekulargrösse besass.

Gelöste Substanz: I 0,3394 g.
„ „ I + II 0,5954 g.
Lösungsmittel: 25,92 g thiophenfreies Benzol.
Gefrierpunktsdepression ad I. 0,504°.
„ „ „ ad II. 0,885°.
Konstante des Benzols: 4900.

Demnach für I:

$$\text{Molekulargewicht} = 4900 . \frac{0,3394}{0,504 . 25,92} = 127,2.$$

und für II:

$$\text{Molekulargewicht} = 4900 . \frac{0,5954}{0,885 . 25,92.} = 127,2,$$

Gefunden: 127.

Berechnet: $(C_4H_6O)_2 = 140$.

Es kommt also dem aus Isobutyrylchlorid erhaltenen Körper vom Schmelzpunkt 115/116° die Formel $C_8H_{12}O_2$ zu.

Dihydrazon des 2 . 4 Tetramethyl-1 . 3 Diketo-tetramethylens.

1 g des Tetramethyldiketotetramethylens (Condensationsprodukt aus Isobutyrylchlorid vom Schmelzpunkt 115/116°) wurde in überschüssigem Eisessig gelöst und dazu 2 g Phenylhydrazin gegeben. Es schied sich sofort ein gelblich weisser krystallinischer Körper ab, und zwar in so grosser Menge, dass die Reaktionsmasse fest wurde. Es wurde nun noch etwas Eisessig hinzugegeben und das Ganze 10 Minuten auf dem Wasserbad und nach Hinzugabe von circa 50 ccm Wasser noch weitere 10 Minuten erwärmt. Der entstandene Niederschlag wurde nach dem Erkalten filtriert und zweimal aus 96% Alkohol umkrystallisiert. Die Mutterlauge der ersten Krystallisation sah rotbraun aus und liess auf Wasserzusatz den Rest des Hydrazons in weissen Flocken ausfallen. Die Mutterlauge der zweiten Krystallisation war nur noch schwach gelb gefärbt.

Das entstandene Hydrazon krystallisierte in sehr schönen farblosen Blättern, die aber an der Luft sich schwach rötlich färbten. Es zeigte den Schmelzpunkt 207/8° (uncorr.). Es löste sich auch in Äther. Ausbeute 0,6 g.

Die Analyse des Körpers ergab folgende Resultate:

I. 0,1499 g Substanz lieferten 22,6 ccm Stickstoff, aufgefangen über 50% Kalilauge bei 734,5 mm Barometerstand und 10.6°.

II. 0,1547 g Substanz ergaben 0,4247 g CO_2 und 0,1059 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
das Dihydrazon $C_{20}H_{24}N_4$	I.	II.
C = 75%		74,87%
H = 7,5%		7,65%
N = 17,5%	17,51%	
Summa: 100%		Summa: 100,03%

Das Monohydrazon $C_{14}H_{18}ON_2$ würde verlangen:
C = 73,04%; H = 8,0%; N = 12,2%; O = 7%.

Es ist also zweifellos, dass das Condensationsprodukt aus Isobutyrylchlorid ein Diketon ist, da 2 Moleküle Phenylhydrazin darauf einwirken unter Bildung eines Dihydrazons. Die Analyse dieses Dihydrazons war gleichzeitig die Bestätigung der Molekulargewichtsbestimmung des Tetramethyldiketotetramethylens durch den viel genaueren analytischen Befund.

Es sei noch hervorgehoben, dass in alkoholischer Lösung das Diketon nicht mit Phenylhydrazin reagiert.

Die Frage, ob in dem entstandenen Dihydrazon die beiden Phenylhydrazinreste in 1,2 Stellung sich befinden oder nicht, gab Veranlassung mit dem Körper die v. Pechmann'sche Osazonreaktion anzustellen.

Einige Krystalle des Dihydrazons wurden mit Alkohol befeuchtet und nach Zusatz weniger Tropfen Eisenchlorid kurze Zeit erwärmt und dann mit Aether überschichtet. Der Aether wurde nur schwach schmutzig braun gefärbt. Einige Krystalle des Dihydrazons wurden ferner in Eisessig gelöst und mit einigen Tropfen Kaliumbichromatlösung kurze Zeit schwach erwärmt. Es trat zwar eine Rotfärbung auf, diese ging aber fast gar nicht in den Aether über, der darüber geschichtet wurde, er wurde nur ganz schwach rotbraun gefärbt. Zur Kontrolle wurde die Osazonreaktion neben einander mit ungefähr der gleichen Menge Acetylvalerianylosazon, Acetylcaproylosazon und mit Benzilosazon sowohl mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung als auch mit Kalium-

bichromat in Eisessiglösung ausgeführt. Die beiden erstgenannten Körper gaben die Osazonreaktion sofort; der darüber geschichtete Aether wurde tief bordeauxrot gefärbt. Das Benzilosazon gab die Reaktion nicht.

Es war also durch die angeführte Reaktion unwahrscheinlich gemacht, dass das erhaltene Dihydrazon ein Osazon vorstellte.

Di-semicarbazon des Tetramethyldiketotetramethylens.

1 g des Tetramethyldiketotetramethylens wurde in Alkohol gelöst und dazu eine konzentrierte Lösung von 1,6 g salzsaurem Semicarbazid in Wasser und eine alkoholische Lösung von 1,4 g Kaliumacetat gegeben. Die Lösung blieb zunächst klar. Nach eintägigem Stehen hatten sich in der Flüssigkeit farblose Krystallflocken abgesetzt; nach weiterem zweitägigen Stehen wurde der Reaktionsmasse solange Wasser zugesetzt, als sich noch die Bildung eines Niederschlages wahrnehmen liess. Die Krystalle wurden abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt begann bei 282° zu sintern, und schmolz bei 298° unter lebhafter Gasentwickelung. Ausbeute 1,6 g (statt 1,8 g [Theorie]).

Das erhaltene Semicarbazon ist sehr schwer löslich in Wasser, auch in Methyl- und Aethylalkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es schwer löslich. Unlöslich ist es in Ligroïn, Aether, Benzol, Aceton und Pyridin.

In Eisessig löst es sich beim Erwärmen leicht auf. Es krystallisiert aus dieser Lösung zum Teil wieder aus. Der Rest wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt.

Um das erhaltene Semicarbazon zur Analyse zu reinigen, wurde es zunächst dreimal mit heissem Alkohol extrahiert. Es ging dabei nur ein relativ geringer Teil in Lösung, der beim Erkalten wieder ausfiel. Der Alkohol unlösliche Teil wurde dann in heissem Eisessig gelöst. Er fiel aus dieser Lösung in weissen Flocken aus, die keinen deutlich krystal-

linischen Charakter zeigten. Dieser Körper schmolz unter Zersetzung bei 296/297°.

Die Analyse dieses Produktes ergab folgende Daten: 0,1469 g Substanz lieferten 43,2 ccm Stickstoff, aufgefangen über 50prozentiger Kalilauge bei 21° und 736 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{18}N_6O_2$ (= Disemicarbazon)	
N = 33,07%	N = 33,06%

Das Monosemicarbazon $C_9H_{15}N_3O_2$ verlangt nur 21,32% N.

Der erhaltene Körper vom Schmelzpunkt 296/297° ist also das Disemicarbazon des Tetramethyldiketotetramethylens.

Dioxim des Tetramethyldiketotetramethylens.

0,5 g des Tetramethyldiketotetramethylens vom Schmelzpunkt 115,5° wurden in der gerade genügenden Menge Aethylalkohol gelöst und dazu 1 g salzsaures Hydroxylamin gelöst in wenig Wasser, gegeben. Nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Reaktionsmasse 2 Stunden auf siedendem Wasserbade erwärmt, dann das ungefähr gleiche Volumen Wasser hinzugegeben und nochmals 1 Tag stehen gelassen. Es hatten sich dann in der Flüssigkeit sehr schöne farblose Krystalle abgeschieden, die abfiltriert und aus Aethylalkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert wurden. Ausbeute nach einmaligem Umkrystallisieren 0,43 g (Theorie: 0,6 g). Der Körper zeigte den Schmelzpunkt 281° (uncorr.). Er ist unlöslich in Aether und Wasser, fast unlöslich in Benzol, Chloroform, leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol. Er krystallisiert in sehr schönen farblosen Blättern aus der alkoholischen Lösung aus. Doch bleibt der grössere Teil in der alkoholischen Mutterlauge gelöst und kann daraus erst durch Wasserzusatz erhalten werden.

Die Analyse des Körpers lieferte folgendes Resultat: 0,1355 g Substanz gaben 19,8 ccm Stickstoff, aufgefangen

über 50prozentiger Kalilauge bei 21° und 737 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_{14}N_2O_2$ (Dioxim)	
N = 16,5%.	N = 16,45%.

Das Monoxim $C_8H_{13}NO_2$ würde nur 9,03% N verlangen.

Also ist der Körper vom Schmelzpunkt 281° (uncorr.) als Dioxim des Tetramethyldiketotetramethylens zu bezeichnen.

Einwirkung von Orthophenylendiamin auf das Tetramethyldiketotetramethylen.

Die Frage, ob das Tetramethyldiketotetramethylen vom Schmelzpunkt 115,5° ein 1,2 Diketon oder ein 1 . 3 Diketon vorstellt, sollte dadurch ihre definitive Beantwortung finden, dass die Einwirkung von Orthophenylendiamin auf das Diketon studiert wurde, um festzustellen, ob der erhaltene Körper ein Chinoxalinderivat vorstellt oder nicht.

2 g des frisch sublimierten Tetramethyldiketotetramethylens wurden in 96prozentigem Alkohol unter schwachem Erwärmen gelöst und dazu eine wässrige konzentrierte Lösung von etwas weniger als der berechneten Menge Orthophenylendiaminchlorhydrat, nämlich 2,05 g gegeben, und dazu eine Lösung von 0,8 g Ätzkali gefügt. Die Reaktionsmasse blieb zuerst klar, liess aber beim Umschütteln eine grosse Menge farbloser glänzender Blättchen ausfallen. Es wurde nun noch etwas Alkohol zu der Masse hinzugegeben, um etwa unverändertes Orthophenylendiamin in Lösung zu halten. Die Reaktionsmasse zeigte neutrale Reaktion. Sie wurde circa 15 Stunden sich selbst überlassen. Es zeigte sich dann, dass die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit orangegelb gefärbt war. Es wurde nun langsam eine Lösung von Ätzkali in Wasser zu dieser Reaktionsmasse hinzugefügt, wobei sich zeigte, dass der erste Tropfen freien Alkalis einen Farbenumschlag der Reaktionsmasse in Hellgelb hervorbrachte. Die

Reaktionsmasse roch noch ziemlich stark nach dem Tetramethyldiketotetramethylen. Sie wurde nun auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden erhitzt, wobei eine klare hellgelbe Flüssigkeit entstand, die beim Erkalten eine reichliche Menge farbloser Blättchen ausfallen liess. Diese wurden abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Sie zeigten in rohem Zustand den Schmelzpunkt 248°. Die Mutterlauge dieser Krystalle war hellgelb gefärbt, roch noch schwach nach dem Tetramethyldiketotetramethylen und liess auf weiteren Zusatz von Alkali noch eine geringe Menge farbloser Krystalle ausfallen. Das entstandene Condensationsprodukt wurde zweimal aus Essigsäureäthylester umkrystallisiert. Es erschien daraus fast quantitativ in schönen silberglänzenden Blättchen, die den Schmelzpunkt 248/249° zeigten. Ausbeute 1,8 g.

Die Analyse des Körpers gab folgende Resultate:

I. 0,1290 g Substanz lieferten 14,2 ccm Stickstoff, aufgefangen über 50prozentiger Kalilauge bei 21° und 736,5 mm Barometerstand.

II. 0,1295 g der noch zweimal aus reinem Benzol umkrystallisierten Substanz lieferten 14,4 ccm Stickstoff, aufgefangen über 50prozentiger Kalilauge bei 25° und 733,5 mm Barometerstand.

III. 0,1598 g der nun aus Essigsäuremethylester umkrystallisierten Substanz lieferten 0,4289 g CO_2 und 0,1149 g H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:		
das Chinoxalinderivat $C_{14}H_{16}N_2$	I.	II.	III.	
C = 79,24%			73,2%.	
H = 7,56%			8,04%.	
N = 13,2%	12,4%	12,3%.		

Berechnet für:
($C_{14}H_{16}N_2 . H_2O$)
C = 73,04%.
H = 7,83%.
N = 12,2%.

Um nun festzustellen, ob der Körper Krystallwasser enthielt, wurde er bei 150 bis 160° mehrere Stunden getrocknet. Er zeigte dabei zwar eine Gewichtsabnahme, die aber, als das Gewicht nahezu konstant war, lange nicht 1 Mol. H_2O entsprach. Vielmehr war zu bemerken, dass der Körper bei dem langen Erhitzen sich schwach gebräunt hatte und dass ein geringer Teil aus dem Wägegläschen heraussublimiert war, denn oben am Wägegläschen konnte man deutlich kleine ansublimierte Nädelchen bemerken. Die Gewichtsabnahme beim Erhitzen auf 160° war also wohl darauf zurückzuführen, dass ein Teil der Substanz nach und nach wegsublimierte. Die schwach gebräunte Substanz schmolz jetzt auch etwas niedriger, als das frisch aus Essigester umkrystallisierte Produkt.

Die Analyse des bei 160° getrockneten Körpers ergab folgende Resultate:

I. 0,1670 g Substanz lieferten 0,4484 g CO_2 und 0,1236 g H_2O.

II. 0,1372 g Substanz lieferten 15 ccm Stickstoff, aufgefangen über 50prozentiger Kalilauge bei 16° und 732 mm Barometerstand.

Theorie für $C_{14}H_{18}ON_2$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 73,04%	73,2%	
H = 7,83%	8,2%	
N = 12,2%		12,4%.

Der erhaltene Körper vom Schmelzpunkt 249°, der auf Grund der Analyse kein Chinoxalinderivat sein kann, ist unlöslich in Ligroin und Wasser, leicht löslich in Aethyl- und Methylalkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, schwerer löslich in Schwefelkohlenstoff, Essigester und Aether. In Säuren löst er sich ausserordentlich leicht, z. B. in konzentrierter wie auch in verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure. Eine Färbung durch Säuren ist nicht zu beobachten. Beim

Kochen der salzsauren Lösung mit Zinn- und Salzsäure war eine Färbung nicht zu beobachten, ebenso nicht mit Zinnchlorür und Salzsäure. Die Lösung des Körpers in wenig Salzsäure gab mit Platinchlorid kein schwer lösliches Doppelsalz. Nicht einmal Hinzufügen von absolutem Methylalkohol liess ein Doppelsalz ausfallen. Auch Hinzufügen einer wässrigen Oxalsäurelösung zu der alkoholischen Lösung des Produktes liess kein schwer lösliches Oxalat fallen.

Das Condensationsprodukt aus Orthophenylendiamin und Tetramethyldiketotetramethylen hat also absolut nicht die typischen Eigenschaften der Chinoxalinderivate.

Es enthielt aber auch keine freie Amidogruppe mehr, ebensowenig wie eine Carbonylgruppe. Denn mit salpetriger Säure in salzsaurer Lösung in der Kälte behandelt und dann mit einer Lösung von α-Naphtol in Natronlauge versetzt, gab es absolut keine Farbstoffreaktion, auch nicht mit β-Naphtol oder mit Resorcin. Es liess sich also nicht diazotieren. Ebensowenig liess sich in dem Produkt eine Ketogruppe nachweisen, weder mit Semicarbazid noch mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung.

Dagegen liess sich das Condensationsprodukt acetylieren, allerdings ziemlich schwer. 0,72 g des Produktes lieferten, 10 Stunden mit viel überschüssigem Essigsäureanhydrid und frisch geschmolzenem Natriumacetat zum Kochen erhitzt, beim Behandeln der Reaktionsmasse mit Wasser und nach zweimaligem Umkrystallisieren des ausgefallenen festen Körpers aus Alkohol unter Zusatz von Wasser 0,46 g eines silberweissen in feinen Nädelchen krystallisierenden Acetylproduktes vom Schmelzpunkt 150/151°.

Schliesslich wurde noch, um festzustellen, ob dem Condensationsprodukt aus Orthophenylendiamin und Tetramethyldiketotetramethylen die Formel $C_{14}H_{18}N_2O$ oder ein Vielfaches derselben zukommt, eine Molekulargewichtsbestimmung des Produktes ausgeführt.

Da die Methode mittels der Siedepunktserhöhung von Benzol wegen Schwerlöslichkeit des Produkts in diesem Lösungsmittel versagte, so wurde zur Gefrierpunktserniedrigung geschmolzenen Phenols im Eykmanschen Apparat geschritten.

Gelöste Substanz: I. 0,1594 g.
„ „ I + II. 0,4466 g.
Lösungsmittel: 20,3086 g Phenol.
Gefrierpunktsdepression ad I. 0,25°.
„ ad II. 0,79°.
Konstante des Phenols: 7500.
Demnach für I:

$$\text{Molekulargewicht} = 7500 \cdot \frac{0{,}1594}{0{,}25 \cdot 20{,}3086} = 235.$$

Und für II:

$$\text{Molekulargewicht:} \; 7500 \cdot \frac{0{,}4466}{0{,}79 \cdot 20{,}3086} = 209.$$

Gefunden: 222.
Berechnet: $C_{14}H_{18}N_2O = 230$. —

Es ist also zweifellos, dass dem Produkt aus Tetramethyldiketotetramethylen und Orthophenylendiamin die Formel $C_{14}H_{18}ON_2$ zukommt. Die Konstitution dieses Körpers ist allerdings noch nicht aufgeklärt.

Mangel an Ausgangsmaterial gestattete mir eine nähere Untersuchung des Produktes nicht, zumal da es für die Festlegung der Konstitution des Tetramethyldiketotetramethylens nicht weiter von Interesse zu sein schien. Durch die Analyse und vor allem durch die Eigenschaften des Condensationsproduktes ist es aber wohl sicher gestellt, dass es kein Chinoxalinderivat sein kann. Daraus folgt für die Konstitution des Tetramethyldiketotetramethylens, dass dieses kein 1 . 2 Diketon ist, also nur ein 1 . 3 Diketon sein kann.

Es sei hier endlich noch erwähnt, dass auch Ammoniak mit dem Tetramethyldiketotetramethylen reagiert, wenn man es damit im Einschlussrohr auf 120°—130° erhitzt. Es ent-

steht ein schön krystallisierender Körper, der aus der mit Wasser versetzten Reaktionsmasse durch Ausschütteln mit Aether gewonnen wurde. Nach Verdunsten der aetherischen Lösung auf dem Wasserbad hinterbleiben lange farblose Nadeln, die in rohem Zustande den Schmelzpunkt 108° (uncorr.) zeigen; sie sind absolut geruchlos.

Vergleich des Tetramethyldiketotetramethylens mit dem 1 . 4 . Dimethyl-2 . 5-diketohexamethylen.

Der Vergleich des Condensationsproduktes aus Isobutyrylchlorid (unter dem Einfluss von Triäthylamin) mit dem mir zur Verfügung stehenden 1 . 4 . Dymethyl-3 . 5 - diketohexamethylen (hergestellt von Herrn Professor N. Zelinsky-Moskau [Berichte d. dtsch. chem. Gesellsch. 31, 3206]) ergab folgende Tatsachen:

Zunächst wurde festgestellt, dass das Zelinsky'sche Präparat fast geruchlos ist, während mein Präparat (aus Isobutyrylchlorid) intensiv zugleich nach Kampher und Menthol riecht. Sublimierbar sind beide Körper und bilden in frisch sublimiertem Zustand feine Nädelchen. Während aber mein Präparat mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und beim Erhitzen im Reagensrohr mit Wasser schon mit den ersten Dampfblasen wegsublimiert, und sich an den kälteren Stellen des Reagensrohres wieder ansetzt, dabei auch ganz intensiv riecht, war der Zelinsky'sche Körper mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und liess, selbst bei längerem Erhitzen mit Wasser nur einen ganz schwachen harzartigen Geruch wahrnehmen.

Wenn man beide Körper in ungefähr gleicher Menge in Alkohol löst und ein bis zwei Tropfen Eisenchloridlösung hinzugibt, tritt in beiden keine Färbung auf auch nicht bei längerem Stehen. Erst wenn man die beiden Lösungen bis fast zum Sieden erhitzt, gibt der Zelinsky'sche Körper eine rötlich braune Eisenchloridreaktion, die nach mehrtägigem

Stehen intensiv bordeauxrot wird. Mein Präparat giebt unter den gleichen Bedingungen keine Färbung.

In wässriger Lösung giebt der Zelinskysche Körper bereits nach eintägigem Stehen mit Eisenchlorid eine rosenrote Färbung, die beim Erwärmen allmählich auch tief bordeauxrot wird. Mein Körper giebt unter gleichen Bedingungen keine Eisenchloridreaktion.

Es wurden schliesslich beide Körper nebeneinander an demselben Thermometer auf ihren Schmelzpunkt geprüft. Zuerst schmolz bei 115° (uncorr.) mein Produkt (aus Isobutyrylchlorid) und war kurz darauf wegsublimiert, ehe das Dimethyldiketohexamethylen zu schmelzen begann. Dieses schmolz vielmehr erst bei 121/122° (uncorr.) und sublimierte erst dann langsam weg.

Obwohl es somit erwiesen ist, dass der Zelinskysche Körper mit dem aus Isobutyrylchlorid (und Triaethylamin) gewonnenen nicht identisch ist, wurde doch versucht, ein Hydrazon des Dimethyldiketohexamethylens herzustellen.

Es wurden 0,5 g des Dimethyldiketohexamethylens in Eisessig gelöst und dazu 0,86 g Phenylhydrazin gegeben. Zuerst fielen Krystalle aus, diese lösten sich aber beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit tiefroter Farbe. Nach dem Erkalten wurde durch Wasser aus der Reaktionsmasse eine dunkle amorphe schmierige Masse gefällt, die nur schwer filtrierbar war, da sie bald das Filter verstopfte. Sie wurde dann heiss in Alkohol gelöst, die rote Lösung mit viel Wasser verdünnt und dann nach dem Erkalten mit Aether zweimal durchgeschüttelt, wobei sie mit roter Farbe in den Aether ging. Der Aether wurde durch ein mit wasserfreiem Natriumsulfat gefülltes trockenes Filter gegossen und dann mit Ligroïn versetzt. Es fiel nichts aus. Erst beim Eindunsten schied sich eine rotbraune amorphe Masse langsam ab, die einen unscharfen Schmelzpunkt, circa 83°, zeigte. Während das Produkt aus Isobutyrylchlorid unter den ganz gleichen Be-

dingungen ein schön krystallisierendes Dihydrazon gab, vom Schmp. 208°, konnte das Einwirkungsprodukt von Phenylhydrazin auf Dimethyldiketohexamethylen nicht in reinem Zustande gefasst werden.

Schliesslich gelang es mir, unter denselben Bedingungen, unter denen ich das Dioxim des Tetramethyldiketotetramethylens erhalten hatte, das Oxim des Zelinsky'schen 1 . 4 Dimethyl-3 . 5-Diketohexamethylens herzustellen. Dasselbe krystallisiert aus Alkohol, in dem es ziemlich schwer löslich ist, in sehr schönen kleinen farblosen Krystallen, die den Schmelzpunkt 245° (uncorr.) zeigen. Bei 240° werden sie langsam braun und schmelzen unter Dunkelfärbung bei 245° zusammen und zersetzen sich gleich darauf unter Gasentwicklung. Ausbeute: aus 0,3 g des Dimethyldiketohexamethylens 0,18 g des Oxims.

Es ist dadurch erwiesen, dass das Zelinsky'sche Präparat mit dem von mir aus Isobutyrylchlorid hergestellten Körper (Tetramethyldiketotetramethylen) nicht identisch sein kann. —

Einwirkung von Pyridin auf Isobutyrylchlorid.

Es wurden 75 g Pyridin auf 106 g Isobutyrylchlorid einwirken gelassen unter den früher beschriebenen Vorsichtsmassregeln. Als Verdünnungsmittel wurde Ligroïn genommen. Die Reaktion ging glatt vor sich in einer Kältemischung. Das zuerst abgeschiedene Pyridinchlorhydrat war rein weiss, wurde aber nach und nach dunkler, bis schliesslich die Reaktionsmasse fast schwarz war. Sie wurde nach zweitägigem Stehen und Erhitzen auf siedendem Wasserbade der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es ging gleichzeitig mit den Wasserdämpfen Ligroïn und ein unangenehm riechendes Öl über.

Dasselbe wurde nach dem Extrahieren mit Aether über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und nach Abdestillieren des Aethers und Ligroïns auf dem Wasserbade, fraktionniert.

Ich erhielt einen geringen Vorlauf und dann destillierte zwischen 150° und 160° (Hauptmenge bei 153/154°) ein farbloses Öl über, das nicht unangenehm, allerdings etwas stechend, roch. Ausbeute an diesem Öl 25 g. Im Kolben blieb nur wenig eines dunkelgelben Öles zurück, das bei 170° unter Entwicklung gelber Dämpfe sich zu zersetzen schien.

Das Öl vom Sdp. 150 bis 160° wurde nun mit trocknem Kaliumcarbonat behandelt, wobei sich lebhaft Kohlensäure entwickelte. Als nach mehrtägigem Stehen die Kohlensäureentwicklung selbst auf Zugabe neuen Kaliumcarbonats nicht mehr wahrnehmbar war, wurde die Masse mit Wasser verdünnt, wobei alles in Lösung ging. Diese alkalische Lösung wurde zweimal mit Aether ausgeschüttelt, der Aether über Kaliumcarbonat getrocknet und abdestilliert. Es blieb nichts zurück. Nun wurde die alkalische Lösung sauer gemacht, mit Aether ausgeschüttelt, der Aether über Natriumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbad abdestilliert. Es blieb ein gelbliches Öl zurück, dessen Hauptmasse zwischen 149° und 154° überdestillierte (in der Hauptsache bei 152/153°). Es war farblos und roch deutlich nach Isobuttersäure. Es blieben nur wenige Tropfen eines gelben Öles zurück. Das Produkt der Wasserdampfdestillation der Kondensation von Isobutyrylchlorid mit Pyridin war also der Hauptsache nach Isobuttersäure. (Sdp. nach Brühl 153/154° bei 750 mm Druck, resp. 155° bei 760 mm Druck).

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation stellte eine braune Flüssigkeit vor, die nach Pyridin roch und in der eine schwarze Masse sich absetzte. Es wurde nun die Lösung alkalisch gemacht, das abgeschiedene Pyridin mit Wasserdampf übergetrieben und der Destillationsrückstand filtriert. Auf dem Filter blieb eine schwarze harzartige Masse zurück. Das braun gefärbte alkalische Filtrat liess auf Säurezusatz nur wenig einer amorphen braunen Masse fallen. Auch die konzentrierte Lösung schied nichts mehr aus. Es wurde nun der

Filterrückstand vereinigt mit dem aus der alkalischen Lösung ausgefallenen Produkt. Dieses wurde in Alkohol gelöst, etwas Schwefelsäure wurde hinzugesetzt, dann wurde es mit Knochenkohle wiederholt gekocht, ohne dass Entfärbung eintrat. Die alkoholische Lösung wurde dann mit Wasser zersetzt, sie liess selbst bei längerem Stehen in der Kälte nichts ausfallen. Erst Zusatz von Natronlauge liess einen braunen amorphen Körper in dichten Flocken ausfallen. Dieser wurde filtriert und in Alkohol gelöst. Beim Eindunsten der alkoholischen Lösung, die schön grün fluoreszierte, hinterblieb eine feste amorphe pechglänzende Masse, die nicht mehr schmierig war. Durch wiederholte vorsichtige Extraktion mit siedendem Benzol konnte ich daraus einen hellgelben amorphen Körper gewinnen, der aber keinen konstanten Schmelzpunkt zeigte. Die Hauptmenge schien bei 160 bis 165° zu schmelzen, unter Schwarzfärbung und Zersetzung. Der Körper enthielt keinen Stickstoff. Die geringe Menge dieses Körpers gestattete eine nähere Untersuchung nicht.

Bemerkenswert ist, dass bei der Einwirkung von Pyridin auf Isobutyrylchlorid das Tetramethyldiketotetramethylen als Reaktionsprodukt nicht nachweisbar war. Ich erwartete es in dem Wasserdampfdestillat. Dieses enthielt aber keine Spur eines festen Körpers. Nicht einmal der charakteristische Geruch des Diketons war darin wahrnehmbar.

V.

Chlorkohlensäureester (Aethylkohlensäurechlorid) und Tertiärbasen.

46 g reines Pyridin wurde langsam mit 54 g Chlorkohlensäureester versetzt. Es schied sich sofort eine weisse Krystallmasse von salzsaurem Pyridin ab, die bald rosenrot und schliesslich tief dunkelrot wurde. Die Reaktion war sehr heftig. Alsdann wurde absoluter Aether zur Reaktionsmasse

gegeben. Das ganze wurde zum Sieden erhitzt. Als nach dem Erkalten der Geruch des Chlorkohlensäureesters verschwunden war, wurde filtriert und der Filterrückstand nach dem Waschen mit absolutem Aether unter möglichster Beschleunigung in den Vakuumexsikkator gebracht und am nächsten Tage gewogen. Ich erhielt nur 11 g salzsaures Pyridin (statt der berechneten 58 g). Dieses löste sich leicht in Wasser und liess auf Zusatz von etwas Alkali deutlich den Geruch des Pyridins erkennen. Das ätherische Filtrat liess keinen Niederschlag mehr fallen, auch nicht bei längerem Stehen. Es roch aber stark nach Pyridin. Um dieses aus der Lösung zu entfernen, wurde trockenes Salzsäuregas in die Lösung eingeleitet. Es fiel dabei noch eine grosse Menge salzsaures Pyridin aus. Von diesem wurde abfiltriert, das ätherische Filtrat war schwach gelb gefärbt. Beim Verdunsten des Aethers blieb aber so gut wie nichts, nur einige Tropfen eines gelbbraunen Öls zurück, von dem fast alles zwischen 115^0 und 127^0 überging. Dieses stellte ein farbloses angenehm riechendes Öl vor, dessen Hauptmenge bei circa 123^0 überging. Dies war jedenfalls Kohlensäurediaethylester, mit dem bekanntlich der käufliche Chlorkohlensäureester von seiner Darstellung her ein wenig verunreinigt ist. Der Siedepunkt desselben ist zu 126^0 angegeben.

Verschiedene andere Versuche, die teils mit Pyridin, teils mit Tripropylamin und Chlorkohlensäureester angestellt und bei denen verschiedene Methoden der Aufarbeitung der Reaktionsmasse angewandt wurden, führten zu keinem festen oder flüssigen Condensationsprodukte in irgendwie nennenswerter Menge. Wenn man auf 1 Vol. Pyridin 1 Mol. Chlorkohlensäureester einwirken lässt, und nach einigem Stehen von der gebildeten festen Krystallmasse das Verdünnungsmittel abfiltriert, so riecht dies immer deutlich nach Pyridin. Erneuter Zusatz von Chlorkohlensäureester lässt stets noch salzsaures Pyridin ausfallen, und der Geruch des Chlorkohlen-

säureesters verschwindet bald wieder, so dass man eine ziemlich grosse Menge Chlorkohlensäureester, vielleicht das drei- bis vierfache Quantum der Theorie, zersetzen kann, ehe das Pyridin verbraucht ist.

Dies führt zur Erkenntnis der Tatsache, dass die Umsetzung von Tertiärbasen mit Chlorkohlensäureester zwar rasch erfolgt, dass aber dabei die Bildung des chlorwasserstoffsauren Salzes der tertiären Base absolut nicht quantitativ erfolgt, während doch aller Chlorkohlensäureester verschwindet.

Die Produkte der Zersetzung des Chlorkohlensäureesters müssen gasförmig sein. Dies bestätigte auch sofort ein Versuch, bei dem das aus dem Kühler des Reaktionskolbens entweichende Gas aufgefangen wurde. Es fand dabei eine sehr lebhafte Gasentwicklung statt, und zwar eines Gases, das Kalkwasser sofort trübte und von Kalilauge kräftig absorbiert wurde. Nur ein geringer Teil blieb unabsorbiert nach eintägigem Stehen über Kalilauge. Dieser brannte mit fahler, grün umsäumter Flamme. Dies lässt auf die Anwesenheit von Chloräthyl schliessen.

Die Reaktion zwischen Pyridin und Chlorkohlensäureester wurde dann in einem Eudiometerrohr über Quecksilber vorgenommen, indem man von oben in das entstandene Barometervakuum etwas (1 ccm) Pyridin, von unten ein offenes Gläschen mit Chlorkohlensäureester hinzutreten liess. Unter heftiger Reaktion sank die Quecksilbersäule rapid. Bei längerem Stehen vermehrte sich das Gasvolumen, das dann unter Überdruck gestellt wurde, noch beträchtlich. Nach 20stündigem Stehen, als das Gasvolumen nahezu konstant geworden war, wurden 100 ccm des Gases in eine mit Quecksilber gefüllte Bunsensche Gasbürette hinübergepresst und dort unter Atmosphärendruck abgeschlossen. Diese wurden dann in eine mit 50prozentiger Kalilauge gefüllte Absorptionspipette übergeführt. Es zeigte sich, dass fast alles Gas von der Kalilauge absorbiert wurde. Es blieben nur 2,8 ccm zurück

die bei Wiederholung des Versuches nicht mehr von Kalilauge aufgenommen wurden. Sie wurden aber auch nicht von rauchender Schwefelsäure absorbiert. Es ergibt sich daraus, dass 97 Volumenprozent des entwickelten Gases Kohlendioxyd waren. Dieselbe Zahl ergaben auch eine Reihe anderer Versuche. Das übrigbleibende Gas brachte in ammoniakalischer Silberlösung keinen Niederschlag hervor, entfärbte eine sehr verdünnte Bromlösung auch nicht. Letzterer Versuch konnte aber nicht in direktem Sonnenlicht angestellt werden. Die Eigenschaft des Gases, dass es mit grün umsäumter Flamme brannte, sprach dafür, dass es Chloräthyl war, welches, wie ich mich durch einen Nebenversuch überzeugte, von Kalilauge nicht absorbiert wird.

Am Schluss dieser Reihe von Versuchen erhielt ich Kenntnis von den Versuchen von K. Ulsch,[1]) der durch Behandeln des Chlorkohlensäureesters mit Chlorzink diesen in Kohlensäure und Chloräthyl, Chlorwasserstoff und Aethylen zersetzt hat. Letztere beiden Gase sollten durch Zersetzen des Chloräthyls entstanden sein. Die Einwirkung tertiärer Basen auf den Chlorkohlensäureester ist eine analoge.

Da bei dieser Reaktion — entgegen allen bisherigen Versuchen mit Säurechloriden — die Bildung des salzsauren Salzes der tertiären Base nicht quantitativ erfolgt und in diesem Falle die tertiäre Base gewissermassen nur die Rolle eines Katalysators spielt, der die Zersetzung des ohnehin leicht zerfallenden Chlorkohlensäureesters einleitet, so wurde von weiteren Versuchen Abstand genommen. Der Nachweis von Aethylen in den gasförmigen Produkten der Zersetzung des Chlorkohlensäureesters und auch die Existenz von Chloräthyl in grösseren Mengen darin wäre bei Verarbeitung einer grösseren Menge Chlorkohlensäureesters jedenfalls auch zu erbringen gewesen. —

---

1) Annalen d. Chem. 226, 281.

VI.

Succinylchlorid und Tertiärbasen.

Die Einwirkung von Tripropylamin (oder Pyridin) auf das sorgfältig von Phosphoroxychlorid befreite und im Vakuum frisch destillierte Succinylchlorid ist eine sehr heftige. Das Säurechlorid muss (mit Ligroïn oder Benzol) stark verdünnt und sehr gut gekühlt sein. Während sich aber im Anfang farblose Krystalle abscheiden, wird die Reaktionsmasse sehr bald schwarz und ist nach Vollendung der Reaktion zu einer schwarzen mit Krystallen von salzsaurem Tripropylamin durchsetzten Masse erstarrt. Extraktion dieser Masse mit Ligroïn und absolutem Aether brachte nichts in Lösung. Beim Behandeln der Reaktionsmasse mit Wasser und wenig Salzsäure wird das salzsaure Salz der tertiären Base gelöst. Es bleibt ein braunschwarzer amorpher Körper zurück, der in Wasser sich sehr schwer löst, kaum filtrierbar ist, auch ist er noch ziemlich schmierig.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Reaktionsmasse nach eintägigem Stehen mit Wasserdampf behandelt, wobei das Verdünnungsmittel (Ligroïn) farblos überging. Alsdann wurde der Kolbenrückstand alkalisch gemacht, und das abgeschiedene Tripropylamin mit Wasserdämpfen übergetrieben. Es blieb eine tiefbraune alkalische Flüssigkeit zurück, die von geringen Verunreinigungen harzartiger Natur abfiltriert und in einen grossen Überschuss verdünnter Schwefelsäure eintropfen gelassen wurde. Es schied sich dabei eine braunschwarze amorphe Masse in feinen Flocken aus, die sich nur langsam nach längerem Stehen (3—4 Tage) zu Boden setzten und eine schlammige Masse bildeten. Das erhaltene Produkt war sehr schwer zu filtrieren, da es bald das Filter völlig verstopfte. Es wurde schliesslich mit heissem Wasser gewaschen. Dann wurde es in absolutem Alkohol gelöst, es löste sich mit schwarzbrauner Farbe. Die Lösung wurde stundenlang mit

Tierkohle gekocht, filtriert, mit neuer Tierkohle gekocht, und dann das Reaktionsprodukt aus der absolut alkoholischen Lösung mit Ligroïn gefällt. Langsam fiel wieder ein schwarzbrauner flockiger Niederschlag aus, der schwer filtrierbar war, aber doch schliesslich ein braunschwarzes Pulver bildete, das ungefähr wie Braunstein aussah. Es war absolut nicht krystallinisch. Von einem genauen Schmelzpunkt dieses Polymerisationsproduktes konnte nicht die Rede sein. Es bläht sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen bei circa 106° auf, entwickelt Gase und hinterlässt bei 210° schliesslich eine schwarzbraune schmierige Masse, die im Schmelzröhrchen bis zum Rand emporgekrochen ist.

Der Körper aus Succinylchlorid ist unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol, schwer löslich in Wasser und Aceton, leicht löslich in Alkalilauge und Sodalösung, sowie in Eisessig und Alkohol. Er hat einen schwachen Geruch.

Alle Versuche, das Condensationsprodukt aus Succinylchlorid zu reinigen, schlugen fehl. Wegen der unerquicklichen Eigenschaften wurde von einer weiteren Untersuchung des Polymerisationsproduktes, das vielleicht mit dem sog. Aldehydharz einige Ähnlichkeit hat, Abstand genommen.

Die Ausbeute war im Allgemeinen keine schlechte. Ein Nebenprodukt war nicht vorhanden, ausser einer geringen Spur (0,1 gr.) eines farblosen krystallinischen Körpers in der aus der alkalischen Lösung durch Schwefelsäure gefällten schwarzen Reaktionsmasse. Als diese wiederholt mit Alkohol extrahiert wurde, blieben schliesslich sehr wenig farblose krystallinische Nadeln auf dem Filter zurück, die den Schmelzpunkt 143/144° zeigten. Dabei wurden sie schwarz und zersetzten sich unter Gasentwicklung. Die Acetondiessigsäure oder Hydrochelidonsäure, welche aus Bernsteinsäure durch längeres Kochen mit Wasser und Behandeln mit Alkali entstehen kann, zeigt denselben Schmelzpunkt. (Bernsteinsäure schmilzt bei 185°, Bernsteinsäureanhydrid bei 120°). —

Inhalts-Übersicht.

Seite

A. Einleitung und theoretischer Teil 7

B. Experimenteller Teil 38

I. Versuchsanordnung für die Isolierung der Condensationsprodukte aus Säurechloriden 38

II. Das Condensationsprodukt auf Phenylacetylchlorid (Benzyldiphenylpyronon) und Ueberführung desselben in Benzyldiphenyldioxypyridin 41

III. n-Butyrylchlorid und Tertiärbasen 49

IV. Isobutyrylchlorid und Tertiärbasen 53

Isolierung eines cyklischen Diketons

a) Einwirkung von Phenylhydrazin
b) „ „ Semicarbazid
c) „ „ Hydroxylamin
d) „ „ Orthophenylendiamin

} auf dieses Diketon

e) Isobutyrylchlorid und Pyridin.

V. Chlorkohlensäureester (Aethylkohlensäurechlorid) und Tertiärbasen 70

VI. Succinylchlorid (Bernsteinsäurechlorid) und Tertiärbasen 74